



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM AMOSTRAS DE
SEDIMENTOS DE UM PERFIL PROVENIENTE DA LAGOA DE IMARUÍ, SC**

ANDRESSA BELLA DARROS

FLORIANÓPOLIS – SC

2010

ANDRESSA BELLA DARROS

**AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DE UM PERFIL PROVENIENTE
DA LAGOA DE IMARUÍ, SC**

Relatório apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial da
disciplina de Estágio Supervisionado II
(QMC 5512)

Orientador: Professor Doutor Luiz Augusto dos Santos Madureira

FLORIANÓPOLIS – SC

2010

ANDRESSA BELLA DARROS

**AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM AMOSTRAS DE
SEDIMENTOS DE UM PERFIL PROVENIENTE DA LAGOA DE IMARUÍ, SC**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente

Coordenadora de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávare

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges

FLORIANÓPOLIS – SC

2010

DEDICATÓRIA

Dedico a minha mãe, Manoela A. Bella Darros ao meu pai, Ivo Darros Junior
por todo apoio e confiança. Vocês são tudo para mim!

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmãos por me apoiarem sempre, me dando força e muito amor e carinho.

Ao professor e orientador Luiz Augusto dos Santos Madureira, pelo conhecimento transmitido e pelas horas de dedicação. Obrigada!

As meninas que moram comigo e compartilham os bons e maus momentos ao meu lado, Hérica e Micheli.

Ao meu namorado André, por ser uma pessoa muito especial na minha vida, por estar sempre comigo apesar da distância. Obrigada por todo amor e carinho.

Aos colegas do laboratório 216: Ana Carolina, Kalya, Martinho e Morgana, foi muito bom trabalhar com vocês e poder contar com a ajuda de cada um.

A minha amiga Morgana, em especial, pelos ensinamentos no laboratório, pela companhia, paciência e pelas risadas que fizeram tudo ser mais divertido.

Aos meus amigos do curso Bruno, Daniel, Danilo, David, Giulliani, Jaque, Joanna, Neto, Ramon, Rodolpho, Tati e Vanessa. Vocês fizeram esses 4 anos e meio passarem muito rápido. Vou sentir muita saudade! Amo vocês!

A Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina e a todos os funcionários, pelas análises concedidas.

Ao PIBIC/CNPQ/UFSC, pela concessão de bolsa de iniciação científica.

RESUMO

A avaliação dos hidrocarbonetos, denominados biomarcadores, foi estudada a partir da análise de um perfil sedimentar de 84 cm, coletado na Lagoa do Imaruí, localizada no município de Laguna, no Sul de Santa Catarina. A composição da matéria orgânica sedimentar foi analisada e caracterizada pelas técnicas de análise elementar e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). O estudo teve como finalidade a avaliação da origem (biogênica e antropogênica) dos hidrocarbonetos presentes na matéria orgânica. As concentrações dos n-alcanos variaram de 791 a 4269 $\mu\text{g g}^{-1}$ em relação ao carbono orgânico total (COT). Foram aplicados alguns índices como IPC (Índice Preferencial de Carbono) e RTA (Razão Terrestre e Aquática). Nos perfis cromatográficos foi observado o predomínio de n-alcanos de cadeias ímpares com 27, 29 e 31 átomos de carbono, o que indica aporte de matéria orgânica terrestre. Uma série de hopanos entre 27 e 33 átomos de carbono foi identificada por meio do monitoramento do fragmento m/z 191. Observou-se a presença de hopanos com a estereoquímica 17 α (H), 21 β (H) e os epímeros 22R e 22S do composto C₃₁, que devido a sua estabilidade termodinâmica frente a estereoquímica 17 β (H), 21 α (H), representa um forte indicativo de contaminação por petróleo. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foram detectados em todas as amostras do perfil sedimentar. Os valores das razões entre FLUO/PIR, BaA/CRI, Metil NAF/NAF e Metil FEN/FEN indicaram que os HPA são de origem petrogênica e/ou pirolítica.

Palavras-chave: perfil sedimentar, hidrocarbonetos, cromatografia a gás, Lagoa do Imaruí

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Degradação do fitol e os isoprenóides formados (pristano e fitano)

Figura 2. Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (transcrito de Peters e Moldowan, 1993).

Figura 3. Região que compreende o Complexo-lagunar Sul, Estado de Santa Catarina, Brasil. Fonte: *Google Inc.* (2009). *Google Earth software* (Versão 5.1.3533.1731).

Figura 4. Gráficos que mostram as variações, ao longo do perfil, da relação carbono orgânico total/nitrogênio total (COT/NT) (a) e carbono orgânico total/nitrogênio total (COT/ST) (b).

Figura 5. Fragmentograma de massas m/z 71, característico do n-alcanos. Amostra de 21-24 cm de profundidade na Lagoa do Imaruí. (Os valores acompanhados do C indicam o número de carbono). FIT = fitano.

Figura 6. Gráficos das razões RTA (a) e IPC (b) versus a profundidade do sedimento.

Figura 7. Fragmentação característica da molécula de hopano com a formação do fragmento m/z 191.

Figura 8. Fragmentograma de massas m/z 191 característico da quebra dos hopanos. Amostra 21 – 24 cm de profundidade (os números dos picos estão identificados na Tabela 8).

Figura 9. Gráfico que mostra, ao longo do perfil, a variação nos valores da razão $22S/(22R + 22S)$ calculada para os hopanos C_{31} com configurações R e S.

Figura 10. Porcentagem relativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de 2 a 3 anéis (azul) e de 4 a 6 anéis (vermelho) das amostras ao longo do perfil sedimentar.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA.

Tabela 2. Valores característicos de razões utilizadas para estimar origem pirolítica e petrogênica dos HPA no sedimento.

Tabela 3. Equipamentos.

Tabela 4. Reagentes e solventes.

Tabela 5. Condições de análise dos hidrocarbonetos presentes nas frações F1 e F2 obtidas após o fracionamento do extrato orgânico total por cromatografia em coluna.

Tabela 6. Teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), e enxofre total (ST), razões entre esses teores (COT/NT e COT/ST) avaliados ao longo do perfil sedimentar coletado na Lagoa de Imaruí, SC.

Tabela 7. Razões de n-alcanos: IPC, RTA, C₁₈/Fitano e Alcanos totais/COT.

Tabela 8. Identificação dos picos de hopanos.

Tabela 9. Razões de HPA nas amostras de perfil.

LISTA DE ABREVIATURAS

BaA – Benzo(a)antraceno

CHNS – Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre

GC-MS – do inglês Gas chromatography-mass spectrometry

COT – Carbono Orgânico Total

COT/NT – Razão molar entre carbono orgânico total e nitrogênio total

COT/ST – Razão molar entre carbono orgânico total e enxofre total

CRI – Criseno

EPA – do inglês Environmental Protection Agency

FEN – Fenantreno

Fit – Fitano

FLUO – Fluoranteno

HA – Hidrocarbonetos Alifáticos

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPLC – do inglês High Performance Liquid Chromatography

IPC – Índice Preferencial de Carbono

m/z – Razão massa/carga

NT – Nitrogênio Total

PA – Pureza Analítica

PIR – Pireno

Pri – Pristano

PVC – Cloreto de Polivinila (do inglês Polyvinyl chloride)

RTA – Razão entre a abundância relativa de compostos de origem terrestre e de origem aquática

ST – Enxofre Total

USEPA – do inglês United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1. Biomarcadores e indicadores geoquímicos.....	12
2.2. Hidrocarbonetos Alifáticos.....	13
2.2.1. <i>n</i> -alcanos.....	13
2.2.2. Alcanos Isoprenóides.....	15
2.2.3. Cicloalcanos ou naftênicos.....	16
2.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).....	18
2.4. Cromatografia a gás.....	20
2.4.1. Espectrometria de massas.....	21
3. OBJETIVOS.....	22
3.1. Objetivo Geral.....	22
3.2. Objetivos Específicos.....	22
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1. Amostragem.....	23
4.2. Equipamentos.....	24
4.3. Reagentes e Solventes.....	24
4.4. Limpeza da Vidraria.....	25
4.5. Preparo da Amostra.....	25
4.6. Procedimento de Extração.....	26
4.6.1. Ativação do Cobre.....	26
4.6.2. Extração dos Hidrocarbonetos.....	26
4.6.3. Fracionamento.....	27
4.7. Análise Elementar.....	27
4.8. Análises, quantificação e identificação dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1. Análise Elementar – CHNS.....	29
5.2. Extrato de Hidrocarbonetos.....	31
5.2.1. Hidrocarbonetos Alifáticos.....	31
5.2.2. Hopanos.....	34
5.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA.....	37
6. CONCLUSÃO.....	41
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42
APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

A Lagoa de Imaruí faz parte do complexo lagunar Santo Antonio-Imaruí-Mirim, que está localizado no sul do Estado de Santa Catarina, possui 86,32 km² de área e separa o município de Imaruí do município de Laguna. Por fazer parte de um ambiente estuarino, possui uma elevada produtividade primária e apresenta uma grande concentração populacional. Porém, por ser uma região semi-fechada sofre os efeitos da poluição.

A principal atividade econômica no município de Imaruí é a pesca artesanal, seguida da produção agropecuária de arroz e farinha de mandioca. Além disso, recentemente foi realizado um projeto de travessia da Lagoa de Imaruí que diminuirá a distância entre Imaruí e Laguna. Essa travessia irá facilitar o deslocamento de mais de 300 pessoas que enfrentam o trajeto de 60 km de rodovia todos os dias. Em breve será iniciada com “ferry-boat”, tendo apenas 3 km de extensão esse trajeto durará cerca de 15 minutos.

Com a preocupação de avaliar a consequência de todas essas atividades durante a sedimentação da matéria orgânica da Lagoa de Imaruí, a utilização de um perfil sedimentar se faz necessária para compreender as possíveis fontes biogênicas e antropogênicas presentes nesse ambiente.

Para isso, foi feito um estudo sobre a composição dos hidrocarbonetos presentes na matéria orgânica sedimentar. Esses hidrocarbonetos podem ser provenientes de derivados de petróleo ou também de material orgânico em decomposição procedente de plantas terrestres ou aquáticas. Foram utilizados também biomarcadores geoquímicos como uma ferramenta para auxiliar nessa elucidação [Gonzáles-Vila, et al., 2003].

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Biomarcadores e indicadores geoquímicos

Os biomarcadores ou marcadores biológicos são compostos orgânicos presentes em materiais geológicos (petróleo, rochas sedimentares e carvões) que possuem estabilidade química e cuja estrutura básica sugere uma verossímil ligação com seus precursores biológicos [Philp, 1985]. Por isso, são utilizados para inferir a origem natural ou antrópica da matéria orgânica [Peters e Moldowan, 1993].

Quando ocorre a liberação de um óleo no ambiente aquático, este irá passar por um processo de eliminação que será controlado por fatores físicos, químicos e biológicos. Com o conhecimento da geoquímica do petróleo, é possível identificar esse óleo através da sua composição singular, que são os biomarcadores. É possível ainda verificar as alterações na composição original e no grau de intemperismo que ocorre com o óleo ao ser liberado no meio ambiente [Colombo et al., 2005].

A importância dos biomarcadores na geoquímica do petróleo é a alta resistência ao processo de biodegradação [Hunt, 1996], o qual consiste na degradação seletiva de determinados compostos orgânicos por ação dos microorganismos (bactérias), tendo como seqüência preferencial os hidrocarbonetos saturados lineares, ramificados, cicloalcanos e por último os aromáticos [Röling et al., 2003].

Além disso, é possível determinar a origem da matéria orgânica sedimentar avaliando-se as contribuições de plantas superiores, fitoplâncton e zooplâncton. Uma forma de se avaliar as diferentes contribuições é o uso da razão entre o carbono orgânico total e o nitrogênio total (COT/ NT). Para plantas aquáticas avasculares são encontrados valores entre 4 e 10. Já as plantas terrestres vasculares, que contêm celulose, podem apresentar uma razão superior a 20 [Rodrigues et al., 2000].

Por fim, para analisar a natureza da matéria orgânica presente no sedimento, é necessária a utilização de uma variedade de parâmetros independentes, a fim de realizar uma análise comparativa, pois um único

parâmetro não é conclusivo para indicar a origem da matéria orgânica sedimentar.

3.2. Hidrocarbonetos Alifáticos

O petróleo possui em sua composição cerca de 57% de hidrocarbonetos alifáticos e, devido a isso, é possível utilizar esses compostos como indicadores de contaminação por petróleo. Entretanto, hidrocarbonetos também podem ser sintetizados por plantas e animais [Eglinton et al., 1967]. Por essa razão, é importante utilizar diversos índices, que levam em consideração a distribuição relativa dos hidrocarbonetos, para se verificar a origem da matéria orgânica no sedimento.

Quanto à toxicidade desses compostos é importante salientar que, por serem hidrofóbicos, tendem a se acumular nos sedimentos, causando contaminação. Além disso, a toxicidade depende de fatores como: composição química e tipo de cadeia, ou seja, compostos de maior massa molecular são mais tóxicos e cadeias alifáticas são menos tóxicas que aromáticas. Porém, em ambientes aquáticos, onde ocorre uma maior solubilidade dos hidrocarbonetos alifáticos de massa molar média (C_{12} a C_{24}), estes são mais tóxicos [Clark, 2001].

No presente trabalho serão apresentados três grupos de hidrocarbonetos alifáticos que são utilizados como indicadores de fontes de matéria orgânica, maturação térmica e biodegradação. São eles os n-alcenos, os alcenos isoprenóides e os cicloalcenos ou naftênicos. O local escolhido para esse estudo foi a Lagoa de Imaruí, que pertence ao complexo Lagunar Sul, em Laguna, SC. Foi analisada a composição química do extrato orgânico proveniente de um perfil sedimentar para se identificar grupos de hidrocarbonetos derivados de petróleo

3.2.1. *n*-alcenos

Os hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares são conhecidos como n-alcenos e podem ser de origem biogênica, quando sintetizados por animais ou plantas de procedência terrestre ou aquática, ocorrendo a

predominância da síntese dos alcanos lineares com cadeias ímpares de carbono [Volkman et al., 1992]. N-alcanos podem ser utilizados também como indicadores de contaminação antrópica, para ambientes contaminados por petróleo. Neste caso, as cadeias hidrocarbônicas podem variar de C1 a C40 e não há predominância de cadeias ímpares sobre cadeias pares [Simoneit, 1993].

Para avaliar a origem da matéria orgânica como proveniente de plantas ou contaminação por petróleo, é utilizado um parâmetro conhecido como Índice Preferencial de Carbono (IPC), que se baseia na distribuição relativa das cadeias carbônicas de n-alcanos [Bray e Evans, 1961]. O IPC pode ser calculado com a equação (1):

$$IPC_{ALC} = \frac{2(\sum \text{ímpares } C_{23} \text{ ao } C_{31})}{[\sum (\text{pares } C_{22} \text{ ao } C_{30}) + \sum (\text{pares } C_{24} \text{ ao } C_{32})]} \quad (1)$$

Se o IPC variar de 4 a 7, sugere-se a presença predominante de n-alcanos biogênicos. Entretanto, valores de IPC próximos a 1 indicam contaminação por petróleo [Gogou et al., 2000].

Os n-alcanos naturais, de origem terrestre, são encontrados em ceras epicuticulares de plantas vasculares e possuem cadeias com números de carbonos predominantemente em n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁. Já os n-alcanos de origem aquática são reconhecidos pela presença de cadeias com massa molar menor, na faixa de n-C₁₅, n-C₁₇, n-C₁₉, e formados pelo fitoplâncton [Eglinton et al, 1967].

Outra razão utilizada é a que infere a presença de plantas terrestres ou aquáticas na matéria orgânica, sendo esta razão o RTA (Razão Terrestre Aquática). Assim, quando os valores de RTA são maiores que 1, predomina a matéria orgânica de origem terrestre, enquanto valores de RTA menores que 1 sugerem a predominância de origem aquática [Bourbonniere e Meyers, 1996]. O RTA para hidrocarbonetos pode ser calculado com a equação (2):

$$RTA_{HC} = \frac{(C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19})} \quad (2)$$

3.2.2. Alcanos Isoprenóides

Alcanos isoprenóides são formados por meio de unidades repetidas de C_5 (isopreno), encontrados em sedimentos antigos e no petróleo. As formas mais abundantes presentes nestes sedimentos são o pristano C_{19} (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e o fitano C_{20} (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) [por exemplo, Bícigo et.al., 1996]. Ambos são bons indicadores de origem da matéria orgânica e contaminação do ambiente por petróleo [Lê Dréau et al., 1997].

Pristano e fitano são formados pela degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), um álcool abundante na natureza, que é um constituinte da clorofila a [Cripps, 1989]. Assim, por processos de oxidação e redução, ao longo da diagênese, são formados o pristano e o fitano, respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 1 [Peters e Moldowan, 1993]. Porém, o pristano é também sintetizado pelo zooplâncton [Tolosa et al., 1996]. Portanto, quando encontrado em quantidade elevada sugere contribuição biogênica.

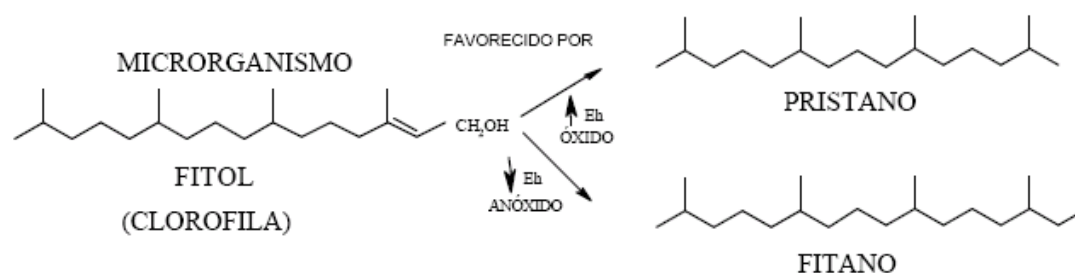


Figura 1. Degradação do fitol e os isoprenóides formados (pristano e fitano)

Alguns parâmetros são utilizados como indicativos de origem e degradação, utilizando-se esses compostos. Na razão pristano / fitano, valores maiores que 1 são indicativos de origem biogênica e valores próximos a 1 sugerem contribuição petrogênica. Contudo, é necessária a utilização de outros

parâmetros quando essa razão for menor que 1 para confirmar a origem dos hidrocarbonetos [Steinhauer e Boehm, 1992].

Existem outras relações que são utilizadas para inferir o grau de degradação de um óleo sendo essas $n\text{-C}_{17}$ / pristano e $n\text{-C}_{18}$ / fitano. Valores elevados (> 1) sugerem a presença de óleo recente e valores baixos (< 1) são decorrentes de óleos degradados [Steinhauer e Boehm, 1992].

3.2.3. *Cicloalcanos ou naftênicos*

Os cicloalcanos ou naftênicos possuem suas estruturas químicas inalteradas com a degradação por bactérias quando comparados aos n -alcanos e isoprenóides, por isso podem ser utilizados como marcadores biológicos. Dentre os cicloalcanos encontrados no sedimento estão os terpenóides.

Os terpanos pentacíclicos são constituídos por uma série de compostos da classe dos hopanos. Estes são abundantes na Terra, tendo como principal precursor o bacteriohopanotetrol, um componente constituinte da membrana celular de bactérias e cianobactérias [Peters e Moldowan, 1993]. O esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol pode ser observado na Figura 2.

Na classe dos hopanos tem-se o composto C_{30} quase que exclusivamente formado por material biológico, sendo utilizado como precursor de componentes com menos ou mais átomos de carbono presentes em amostras geológicas, que são resultado de reações de degradação ou alquilação no ambiente geológico. Existem hopanos variando de C_{27} a C_{35} , identificados como os principais componentes de diversas fontes geológicas [Ensminger et al., 1977].

Estes compostos têm como principal finalidade fornecer informações a respeito do grau de maturidade do óleo. Além disso, a presença desses compostos em solos e sedimentos recentemente depositados em estuários e lagoas já indica contaminação por derivados de petróleo. Para isso, são avaliadas as configurações dos compostos encontrados, podendo ter estereoquímicas α/β , e/ou R/S, que apresentam diferentes estabilidades termodinâmicas [Oliveira et al., 2010].

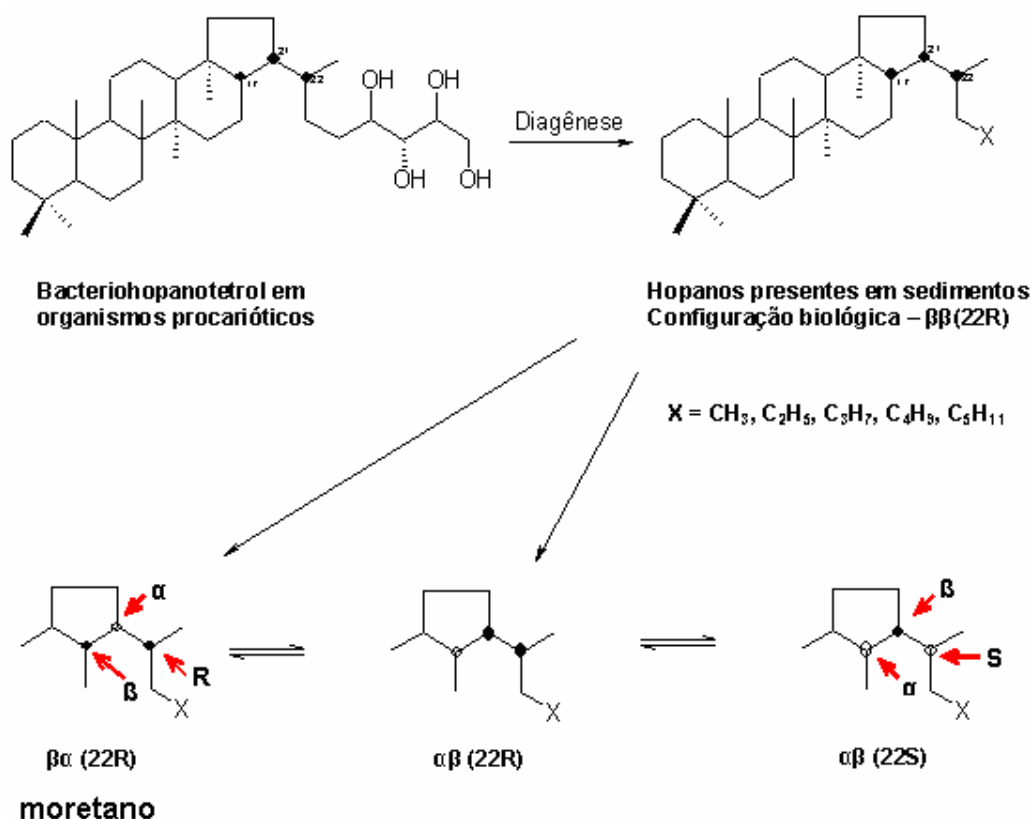


Figura 2. Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (transcrito de Peters e Moldowan, 1993).

A ocorrência natural de precursores hopanóides geralmente tem as estereoquímicas $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ ou $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ e ocorre apenas a configuração R na posição C_{22} ; porém esta estereoquímica é instável e os compostos são convertidos em outra mais estável $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ [Mackenzie et al., 1980]. Portanto, esta última é somente encontrada quando transformada no processo de maturação [Seifert et al., 1980]. Neste processo, a matéria orgânica sedimentar sofre uma variação de temperatura e pressão, e os hopanos presentes são convertidos em suas formas mais estáveis, sendo esta encontrada no petróleo [Cardoso et al., 1981]. Transformações estereoquímicas também ocorrem na cadeia lateral dos hopanos, formando epímeros na posição C_{22} ($C_{22}R$ e $C_{22}S$), que são identificados na configuração $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ entre C_{31} e C_{35} , sendo chamados de homohopanos (o prefixo homo se refere à adição de grupos CH_2 à cadeia lateral ligada ao carbono 21 da molécula de hopano) [Seifert et al., 1980]. A presença dos epímeros 22S e 22R é um forte indicativo da contaminação por petróleo [Oliveira et al., 2010].

Em adição à presença de $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ hopanos, outro indicador para avaliar o grau de maturidade é a própria razão entre os epímeros $22S/(22S + 22R)$, que varia de 0 a 0,6 conforme a maturidade da matéria orgânica sedimentar aumenta. Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam esses índices para avaliar contaminações [Cardoso et al., 1981; Madureira, 2002; Oliveira et al., 2010].

3.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)








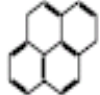

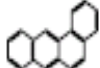

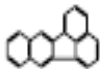

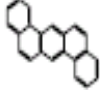

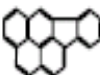
Os HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) são compostos orgânicos, cujas estruturas moleculares são compostas por anéis aromáticos fundidos. Podem ser gerados a partir de bactérias, fungos ou plantas, e também são resultantes da combustão parcial e pirólise da matéria orgânica, de combustíveis fósseis ou derramamento acidental de petróleo [Rebouças et al., 2008].

Portanto, estes compostos podem ser de origem biogênica ou antropogênica, sendo que a primeira procedência raramente ocorre. A origem antropogênica tem como principais contribuintes as fontes pirolítica e petrogênica [Law e Biscaya, 1994].

A distribuição de HPA pirolíticos é caracterizada pela presença de compostos de elevada massa molar (mais de 3 anéis aromáticos) e baixo grau de alquilação, e estão relacionados majoritariamente à combustão incompleta de combustíveis fósseis [Yunker et al., 2003]. Por outro lado, a distribuição de HPA petrogênicos é caracterizada pela presença de compostos com menor massa molar (de 2 a 3 anéis aromáticos) e homólogos alquilados em maior proporção em relação aos parentais [Ibrahim, 2004].

Esses compostos são bem resistentes à degradação e, por isso, persistentes no ambiente. Os HPA possuem elevada toxicidade, potencial carcinogênico ao homem e atividade mutagênica devido à estrutura da molécula [Ibrahim, 2004]. Em virtude de apresentarem potencial mutagênico e carcinogênico, a USEPA (Agência Americana de Proteção Ambiental), listou 16 HPA como sendo prioritários em relação ao controle destes no meio ambiente (Tabela 1).

Tabela 1. Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e mutagênico
Fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Pireno		carcinogênico e mutagênico
Criseno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (a) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (b) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (k) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (a) pireno		carcinogênico e mutagênico	Dibenzo (a,h) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (g,h,i) perileno		carcinogênico	Indeno (1,2,3-cd) pireno		carcinogênico

Fonte: Fronza, 2006.

Uma forma de investigar possíveis origens desses compostos é a utilização de algumas razões que podem ser calculadas baseando-se na concentração de HPA. Essas razões encontram-se na Tabela 2 e foram retiradas da literatura e selecionadas para a aplicação no presente estudo.

Tabela 2. Valores característicos de razões utilizadas para estimar origem pirolítica e petrogênica dos HPA no sedimento.

Razão	Faixa Limítrofe	Origem	Referência
FLUO/ PIR	> 1	Pirolítico	Mille et.al.,2007
	< 1	Petrogênico	Readman et.al., 2002
B(a)A/ CRI	> 0,9	Pirolítica	Readman et.al., 2002
	≤ 0,4	Petrogênica	
METIL FEN/ FEN	0,5 – 1,0	Pirolítica	Mille et.al., 2007
	> 2	Petrogênica	

Legenda: FLUO/ PIR = fluoranteno/ pireno, B(a)A/ CRI = benzo(a)antraceno/ criseno, METIL FEN/ FEN = metil fenantreno/ fenantreno.

Para a realização das análises foi usada a técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas.

3.4. Cromatografia a gás

A cromatografia a gás é uma técnica de separação através da vaporização dos componentes de uma amostra. As partes básicas contidas em um cromatógrafo à gás são o cilindro de gás, injetor, coluna, detector e o sistema de dados [Skoog, 2006].

Na fase móvel é utilizado um gás de arraste que deve ser quimicamente inerte (H₂, N₂ ou He), ou seja, não deve reagir com o analito e nem com a fase estacionária, servindo somente para transportar a amostra no interior da coluna. A fase estacionária contida na coluna pode ser um sólido ou um filme líquido retido na superfície de um sólido inerte [Skoog, 2006].

A temperatura da coluna deve ser controlada para facilitar a separação e irá depender do ponto de ebulição dos analitos presentes na amostra. Às vezes, somente uma temperatura mantida constante durante a análise pode não ser suficiente para a separação desejada. Para isso, é utilizada uma programação de temperatura, com aumento gradativo da temperatura da

coluna. Assim, a amostra pode conter componentes com grandes diferenças de ponto de ebulição [Skoog, 2006].

3.4.1. Espectrometria de massas

Quando se utiliza o cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS), os componentes da amostras são detectados medindo-se as razões massa/carga (m/z) de seus íons [Skoog, 2006].

Em geral as amostras inseridas no GC-MS devem ser previamente purificadas para que não haja dificuldade na interpretação dos espectros de massas. Ao introduzir uma amostra previamente no cromatógrafo a gás, a interpretação será facilitada, pois os componentes serão separados antes de serem introduzidos no espectrômetro de massas [Skoog, 2006].

A fonte de ionização mais comum é a de impactos de elétrons (IE), onde ocorre o bombardeio de moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons de alta energia [Silverstein et al., 2000]. Os íons positivos produzidos são dirigidos ao analisador. No analisador, os íons são separados de acordo com os valores de massa/carga (m/z) e os íons são detectados após colidir com a superfície de um detector, obtendo-se um gráfico da intensidade do sinal gerado pelo íon versus a razão massa/carga que será produzido pelo sistema de dados [Skoog, 2006].

4. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Avaliar a composição química do extrato orgânico de um perfil sedimentar coletado na Lagoa de Imaruí, visando identificar grupos de hidrocarbonetos derivados de petróleo.

3.2. Objetivos específicos

- Identificar os principais grupos de compostos orgânicos (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos) presentes na amostra de sedimento de perfil da Lagoa de Imaruí;
- Avaliar a presença de compostos orgânicos que indiquem o tipo de fonte de matéria orgânica encontrada no sedimento;
- Utilizar razões baseadas na distribuição dos hidrocarbonetos para avaliar as fontes biogênicas e antropogênicas;
- Acompanhar as principais mudanças que ocorrem no perfil sedimentar e buscar explicações para os processos que acontecem com o sedimento conforme aumenta a profundidade.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Amostragem

A coleta da amostra de sedimento de perfil da lagoa de Imaruí, na região de Santa Catarina, foi realizada em janeiro de 2007. Para a amostragem, utilizou-se um tubo de PVC de um metro de comprimento e 75 milímetros de diâmetro, introduzindo-o na posição vertical no sedimento. Ainda imerso na água, colocou-se as tampas de PVC nas duas pontas. Para evitar a perturbação do perfil estratigráfico, ao ser levado à superfície o tubo foi colocado na posição vertical e mantido assim até a chegada no laboratório de geoquímica da UFSC. Em seguida foi preservado congelado até ser analisado.

A amostra coletada na lagoa de Imaruí, SC, tem as seguintes coordenadas: S 28° 24.588' e WO 48° 52.828'; e faz parte do Complexo-lagunar Sul de Santa Catarina (Figura 3).



Figura 3. Região que compreende o Complexo-lagunar Sul, Estado de Santa Catarina, Brasil. Fonte: *Google Inc. (2009). Google Earth software (Versão 5.1.3533.1731).*

4.2. Equipamentos

A tabela abaixo apresenta todos os equipamentos utilizados nesse trabalho.

Tabela 3. Equipamentos

Equipamento	Fabricante	Modelo
Agitador de tubos vortex	PHOENIX	AP 56
Balança semi-analítica	PRECISION	PR-1000
Centrífuga	FANEM EXCELSA BABY II	206R
Cromatógrafo a gás	THERMOFINIGAN	Trace GC Ultra
Espectrômetro de massas	FINNIGAN	Polares-Q
Estufa	QUIMIS – MOD	Q-317B242
Mufla	QUIMIS	MOD.Q.318.24
Rota vaporizador	FISATON	802
Ultrassom	UNIQUE	USC 1450 (25 kHz)

4.3. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados durante a extração e fracionamento das amostras de sedimento estão descritos na Tabela 4. Os resíduos foram descartados em recipientes adequados e neutralizados quando necessário.

Tabela 4. Reagentes e solventes utilizados nas etapas de extração e fracionamento

Reagente ou solvente	Fabricante	Pureza
Ácido clorídrico	NUCLEAR	P.A. – 37%
Algodão de vidro	SYNTH	P.A.
Alumina	CARLO ERBA REAGENT	P.A.
Cobre em pó	VETEC	P.A.
C ₁₆ d	ACCUSTANDARD	P.C.
C ₂₀ d e C ₃₀ d	ACCUSTANDARD	P.C.
Diclorometano	MALLINCKRODT CHEMICALS	HPLC
Extran MA 02 Neutro	MERCK	
Hexano	J. T. BAKER	Pesticida
Metanol	BURDICK & JACKSON	HPLC
Nitrogênio	WHITE MARTINS	Grau (ECD)
p-terfenil	ACCUSTANDARD	P.C.
Sílica gel	CARLO ERBA REAGENT	P.A.

Legenda: P.A. = pureza analítica, P.C. = padrão certificado, d = deuterado.

4.4. Limpeza da Vidraria

Todas as vidrarias foram lavadas com detergente e enxaguadas em abundância com água. Depois, foram mergulhadas em uma solução com Extran 5% e lavadas com água desionizada.

Antes de serem utilizadas, as vidrarias foram calcinadas a 450°C por 4 horas, quando não se tratavam de vidrarias volumétricas. Todo o manuseio foi feito com a utilização de luvas para que fosse evitado qualquer tipo de contaminação.

4.5. Preparo da amostra

O tubo de PVC foi aberto ainda congelado e fatiado de três em três centímetros num total de 84 centímetros de sedimento presentes no tubo. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio

previamente calcinados (400 °C) e deixadas na capela para que toda a água evaporasse. Depois, foram maceradas em almofariz de porcelana e pistilo, peneiradas (malha de 0,125 mm) com o objetivo de retirar partículas maiores e armazenadas nos mesmos recipientes para posterior extração.

4.6. Procedimento de extração

4.6.1. Ativação do cobre

Em um frasco com fundo redondo, pesou-se 1 g de cobre em pó e adicionaram-se 3 mL de HCl concentrado. Homogeneizou-se no agitador de tubos vortex, centrifugou-se por 5 minutos e o sobrenadante foi descartado. Para realizar a lavagem do cobre foi necessário repetir esse procedimento por três vezes, exceto pela adição de ácido, sendo este substituído na primeira etapa por 3 mL de CH₃OH, na segunda utilizou-se 3 mL de CH₃OH : CH₂Cl₂ (1:1) e na terceira 3 mL de CH₂Cl₂.

Essa ativação foi realizada com a finalidade de retirar todo o enxofre molecular presente na amostra, sendo retido pelo cobre, pois a presença de enxofre interfere no sinal cromatográfico.

4.6.2. Extração dos hidrocarbonetos

A extração dos hidrocarbonetos a partir das amostras de sedimento baseou-se no método EPA 3540C modificado.

No frasco contendo o cobre ativado foram adicionados 5,0 g de sedimento. Homogeneizou-se no agitador de tubos vortex e adicionou-se 7,5 mL de CH₂Cl₂:CH₃OH (2:1) para a primeira etapa de extração. Nessa etapa foram adicionados os padrões “surrogates” de hidrocarbonetos deuterados C₂₀d e C₃₀d, ambos com concentração de 2 µg mL⁻¹ e o composto aromático p-terfenil, na concentração de 100 ng mL⁻¹, a fim de avaliar a eficiência da extração. Em seguida, os frascos foram agitados no vortex e deixados por 30 minutos no ultrassom, sendo depois centrifugados por 10 minutos. O sobrenadante foi coletado com uma pipeta Pasteur e armazenado em um balão de fundo redondo de 250 mL. Esse procedimento foi repetido por mais duas

vezes com 7,5 mL de CH_2Cl_2 em cada etapa de extração. O extrato obtido foi mantido no congelador até o fracionamento.

4.6.3. *Fracionamento*

Para a realização do fracionamento foi necessário ativar a sílica na estufa ($150^\circ\text{C}/24\text{h}$) e a alumina foi descontaminada na mufla ($450^\circ\text{C}/4\text{h}$). Ambas foram parcialmente desativadas com a adição de água desionizada (5 % m/v).

As amostras foram eluídas em coluna de vidro (30 cm x 1,3 cm) que continha lã de vidro previamente calcinada, sendo a mesma empacotada com a utilização do eluente (hexano) para evitar a formação de bolhas ou rachaduras. Empacotou-se primeiramente a sílica, em seguida, a alumina e por último o cobre ativado para retirar o enxofre molecular que ainda pudesse estar presente no extrato de hidrocarbonetos.

O extrato armazenado no congelador foi rotaevaporado até a secura. Em seguida foram realizadas três lavagens do frasco (em cada etapa da eluição foram gastos 8 mL de solvente para dissolver o extrato que estava no frasco). Foram obtidas duas frações, a Fração 1 (F1), contendo os hidrocarbonetos alifáticos, eluída com 28 mL de hexano e a Fração 2 (F2), contendo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), eluída com 35 mL de hexano: CH_2Cl_2 (1:1). As frações foram coletadas em balões de fundo redondo e concentradas no rotaevaporador em fluxo constante de nitrogênio (pureza 4.6) até cerca de 300 μL , sendo adicionado o padrão interno C_{16}d (deuterado) na concentração de 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ na F1, para a quantificação dos n-alcanos e alcanos isoprenóides. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para a análise cromatográfica. O fracionamento foi adaptado do método de extração EPA 3540C.

4.7. **Análise elementar – CHNS**

Pesou-se 20 mg de sedimento peneirado, sendo armazenados em vidros. Em seguida, adicionou-se uma solução de HCl 0,1 mol L^{-1} para a descarbonatação, deixando-os na estufa a uma temperatura de 60°C até secar.

Depois, as amostras foram encaminhadas para a Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, para que fossem determinadas as porcentagens de carbono orgânico, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das amostras.

4.8. Análises, quantificação e identificação dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos

A quantificação dos n-alcanos e alcanos isoprenóides foi realizada por meio da área do padrão interno (C_{16d} $2 \mu\text{g mL}^{-1}$) adicionado na F1. A avaliação da recuperação dos analitos na extração foi realizada pelos compostos deuterados C_{20} e C_{30} , para os hidrocarbonetos alifáticos (HA) e o p-terfenil, para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Para a identificação dos n-alcanos, isoprenóides, hopanos e os HPA, foi utilizado o sistema GC-MS com as condições especificadas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de análise dos hidrocarbonetos presentes nas frações F1 e F2 obtidas após o fracionamento do extrato orgânico total por cromatografia em coluna.

Equipamento	GC – MS
Coluna	8 CP-SIL CB LOW BLEED/MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)
Gás de Arraste	Hélio 5,0 ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$)
Modo de injeção	Splitless
Modo de ionização	30 eV, elétron - ionização
Volume da amostra	1 μL
Temperatura do forno	50 °C (2,0 min), taxa: $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 80 °C (0,5 min) $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300 °C (15 min)
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura da fonte de íons	175°C
Temperatura da interface	250°C
Faixa de massa analisada	50 a 550 u.m.a

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Elementar – CHNS

Com a análise elementar das amostras sedimentares do perfil foram determinados os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST) que estão apresentados na Tabela 6. Os valores obtidos para o COT variaram de 15,9 a 7,0 mg g⁻¹, com um decréscimo no valor com a profundidade do sedimento. O maior teor de COT próximo à interface água-sedimento está associado ao predomínio de matéria orgânica, recém-depositada, adsorvida em partículas finas do sedimento [Alexandre et.al., 2006].

Para avaliar a origem da matéria orgânica sedimentar foi usada a razão molar de COT/NT, que serve para diferenciar a fonte terrestre da aquática [Rodrigues et.al., 2000]. Aportes terrestres apresentam valores de COT/NT ≥ 20 , que são atribuídos à presença de plantas superiores. Já os valores de 4 a 10 são indicativos de aporte aquático (bactérias, algas, plantas avasculares). Os baixos valores encontrados para aportes autóctones ocorrem porque estes são ricos em proteínas. Já a contribuição de material terrestre se dá pela predominância de celulose. Por essa razão, apresentam valores maiores de COT/NT [Meyers et. al., 2003].

Nesse índice (COT/NT) é considerada a predominância total de carbono no sedimento, sendo que, valores calculados para essa razão variaram de 4,1 a 7,1 (Tabela 6, Figura 4a), com um decréscimo conforme o aumento da profundidade. O sedimento foi caracterizado como de aporte predominantemente autóctone. Além dessa relação foram empregados outros parâmetros com o objetivo de avaliar a procedência da matéria orgânica.

Outro parâmetro aplicado foi a razão molar entre COT/ST, indicativo da condição de oxi-redução do sedimento de fundo. Valores dessa razão abaixo de 2,8 indicam a tendência redutora do ambiente [Siqueira et.al., 2006]. Nota-se que no decorrer do perfil sedimentar esses valores variaram de 4,9 a 1,1. Nos sedimentos mais próximos à superfície foram encontrados valores maiores que 2,8 caracterizando um ambiente oxidante. Essa tendência pode ser explicada pelo fato de a lagoa em estudo ser rasa e estar constantemente

submetida à ação eólica, que auxilia na aeração de toda a coluna d'água. Com o aumento da profundidade, o sedimento torna-se mais compactado e a quantidade de enxofre na forma de sulfeto é maior, que é característico de ambientes redutores. Pelas razões calculadas, valores menores que 2,8 após a profundidade de 21 – 24 centímetros comprova essa evidência e pode ser observado pelo gráfico da Figura 4b.

Tabela 6. Teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), e enxofre total (ST), razões entre esses teores (COT/NT e COT/ST) avaliados ao longo do perfil sedimentar coletado na Lagoa de Imaruí, SC

Profundidade (cm)	COT (mg g ⁻¹)	NT (mg g ⁻¹)	ST (mg g ⁻¹)	COT/ST molar	COT/NT molar
0 – 3	15,9	2,6	11,6	3,6	7,1
3 – 6	13,5	2,5	10,7	3,3	6,3
6 – 9	13,8	2,6	9,6	3,8	6,2
15 – 18	13,4	2,5	7,2	4,9	6,2
21 – 24	13,7	2,6	16,6	2,2	6,1
33 – 36	14,1	2,6	21,1	1,7	6,3
45 – 48	12,6	2,5	20,0	1,6	5,8
57 – 60	15,5	2,6	22,4	1,8	6,9
69 – 72	7,0	2,0	16,3	1,1	4,1
75 – 78	8,7	2,0	12,6	1,8	5,1
78 – 81	9,0	2,1	19,1	1,2	5,0
81 – 85	9,5	2,2	19,0	1,3	5,0

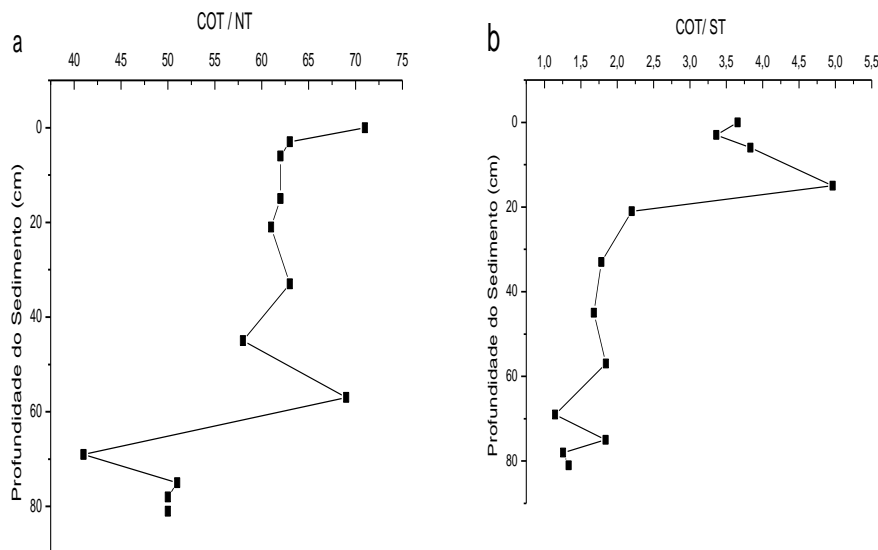


Figura 4. Gráficos que mostram as variações, ao longo do perfil, da relação carbono orgânico total/nitrogênio total (COT/NT) (a) e carbono orgânico total/enxofre total (COT/ST) (b).

5.2. Extrato de Hidrocarbonetos

5.2.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

A identificação cromatográfica dos n-alcanos e alcanos isoprenóides foi realizada por meio do fragmento m/z 71 a partir da comparação com os tempos de retenção de uma mistura de padrões de parafinas de C_{11} até C_{35} , incluindo os isoprenóides pristano e fitano. Devido às quebras seqüenciais dos hidrocarbonetos saturados ocorrerem com a perda de CH_2 (m/z 14) é possível identificar todos os n-alcanos presentes na amostra em estudo.

O teor de hidrocarbonetos nas amostras de sedimento variou de 4.269 a 791 $\mu g\ g^{-1}$ em relação ao COT (Tabela 7). A normalização com o COT foi realizada para compensar o efeito de diluição, associado às mudanças na taxa de sedimentação [Gogou et.al., 2000]. Tem sido proposto que valores maiores que 50 para essa razão podem indicar poluição por petróleo e seus derivados [Bouloubassi et.al., 1993]. Os n-alcanos de maior predominância nas amostras foram os de cadeia com 27, 29 e 31 átomos de carbonos, o que pode ser observado no perfil cromatográfico dos n-alcanos (Figura 5). Esse perfil é típico

do aporte de ceras epicuticulares, cutículas de folhas e esporos de plantas superiores [Killops e Killops, 2005]. Somente na amostra de profundidade entre 39 e 42 centímetros ocorreu a predominância de n-alcanos de menor cadeia (C_{15} , C_{17} , C_{19}), o que pode ser associado a fontes autóctones como fitoplâncton e bactérias.

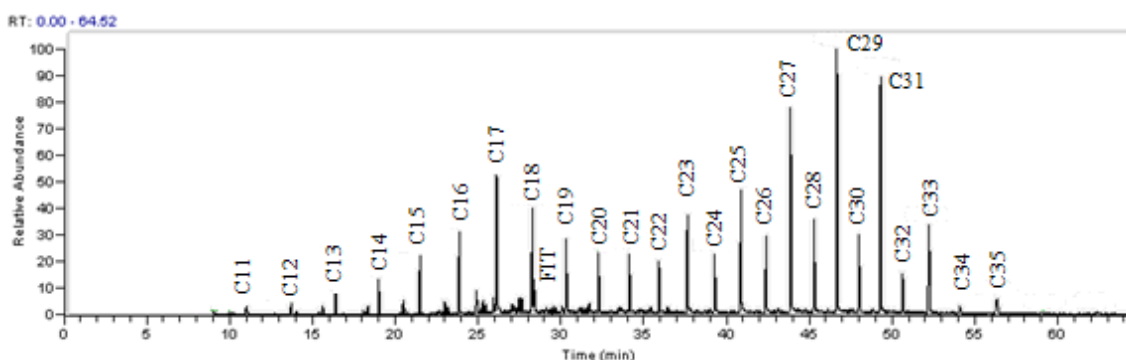


Figura 5. Fragmentograma de massas m/z 71, característico dos n-alcanos. Amostra de 21-24 cm de profundidade da Lagoa de Imaruí. (Os valores acompanhados do C indicam o número de átomos de carbono). FIT = fitano.

Para avaliar a contribuição dos hidrocarbonetos saturados nos sedimentos foram calculadas as razões de IPC (Índice Preferencial de Carbono) e RTA (Razão Terrestre Aquática). Essas razões são empregadas para inferir a origem biogênica/ petrogênica e a predominância de plantas terrestres/ aquáticas, respectivamente [Bouloubassi, 1990]. Os valores para o IPC variaram de 2,4 a 4,5 no decorrer do perfil sedimentar, indicando a origem biogênica. Entretanto, a quantidade de hidrocarbonetos de origem terrestre e aquática depositada no sedimento recente pode encobrir a quantidade de hidrocarbonetos provenientes do petróleo presentes nesse sedimento.

O RTA variou de 1,7 a 9,1 indicando o aporte de plantas vasculares devido à predominância de C_{27} , C_{29} e C_{31} . Somente uma amostra de todo o perfil de sedimento apresentou razão menor que 1 ($RTA = 0,6$) inferindo o aporte de plantas aquáticas, predominando o C_{17} . Ao longo do perfil os resultados para essa razão variaram aleatoriamente. Os resultados obtidos não confirmaram a razão COT/ NT, porém esse fato pode ser explicado, pois nesse caso, o cálculo é somente realizado em relação aos n-alcanos, enquanto a razão COT/ NT envolve todos os compostos que contêm carbono presente no

sedimento, como ácidos, esteróis, substâncias húmicas, entre outros. Assim, pode-se considerar um aporte misto de plantas terrestres e aquáticas nas amostras em estudo.

As razões C_{17}/Pri e C_{18}/Fit são utilizadas para avaliar a presença de óleo e a biodegradação relativa dos n-alcanos. Valores menores que 1 indicam a presença de óleo degradado [Steinhauer e Boehm, 1992]. Nesse estudo, os valores encontrados para o índice C_{18}/Fit (2,13 a 2,56) poderiam ser considerados como evidências para a presença de óleo recente, uma vez que alcanos de cadeias normais são biodegradados com maior facilidade por microorganismos. Entretanto, segundo Mille et. al. (2007), a presença de um único isoprenóide não indica origem petrogênica. De fato, foi observado nesse estudo apenas a presença de fitano, sugerindo a contribuição de plantas, o que já foi previsto pelo IPC e pode ser observado na Figura 6.

Tabela 7. Razões de n-alcanos: IPC, RTA, $C_{18}/Fitano$ e Alcanos totais/COT

Profundidade (cm)	Alcanos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ COT)	IPC	RTA	$C_{18}/Fitano$
0 – 3	791	2,6	2,4	2,1
3 – 6	4269	2,8	2,2	2,2
6 – 9	2336	2,8	1,7	2,2
15 – 18	2560	2,4	1,8	2,3
21 – 24	1835	2,7	2,2	2,2
27 – 30	n.d.	2,6	1,9	2,5
33 – 36	1748	2,4	3,2	2,3
39 – 42	n.d.	2,7	0,6	2,5
45 – 48	1074	3,1	2,8	2,4
51 – 54	n.d.	3,6	3,8	2,4
57 – 60	2354	4,1	9,1	2,1
63 – 66	n.d.	4,5	3,4	2,3
69 – 72	1802	3,5	4,9	2,2
75 – 78	2764	3,6	4,9	2,4
81 – 85	1362	2,6	1,7	2,3

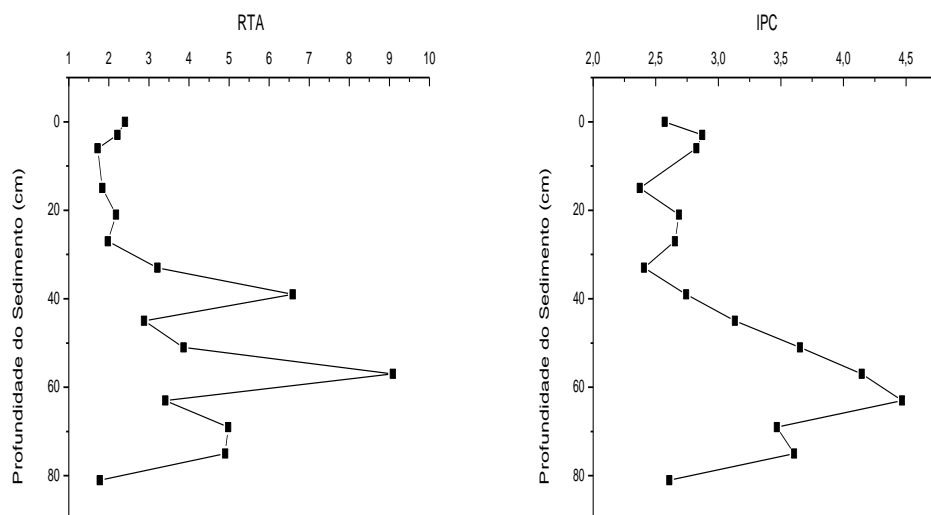


Figura 6. Gráficos que mostram, ao longo do perfil, as variações nos valores das razões terrestre / aquático (RTA) (a) e Índice Preferencial de Carbono (IPC) (b).

5.2.2. Hopanos

Os triterpanos pentacíclicos, conhecidos como hopanos, foram identificados na fração 1 (F1). São biomarcadores de vital importância para a caracterização da matéria orgânica sedimentar, pois apresentam estruturas que são pouco degradadas, o que auxilia na avaliação da contaminação. Os hopanos foram monitorados pelo fragmento m/z 191, que corresponde à quebra característica desses compostos. A formação desse fragmento pode ser observada na Figura 7.

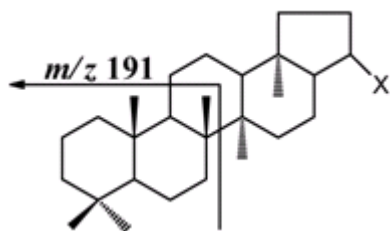


Figura 7. Fragmentação característica da molécula de hopano com a formação do fragmento m/z 191.

Em todas as amostras do perfil foi identificada uma série de hopanos contendo de 27 a 33 átomos de carbono e também alguns hopenos (Tabela 8). O perfil característico para a série dos hopanos encontra-se na Figura 8. Os hopanos identificados nas amostras possuem dois tipos de estereoquímicas, sendo que a $17\beta(\text{H})$, $21\alpha(\text{H})$ é característica de precursores biológicos. Já a estereoquímica $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ infere a contribuição por petróleo, pois nos processos de maturação são convertidos nessa configuração, devido a sua estabilidade frente a processos diagenéticos.

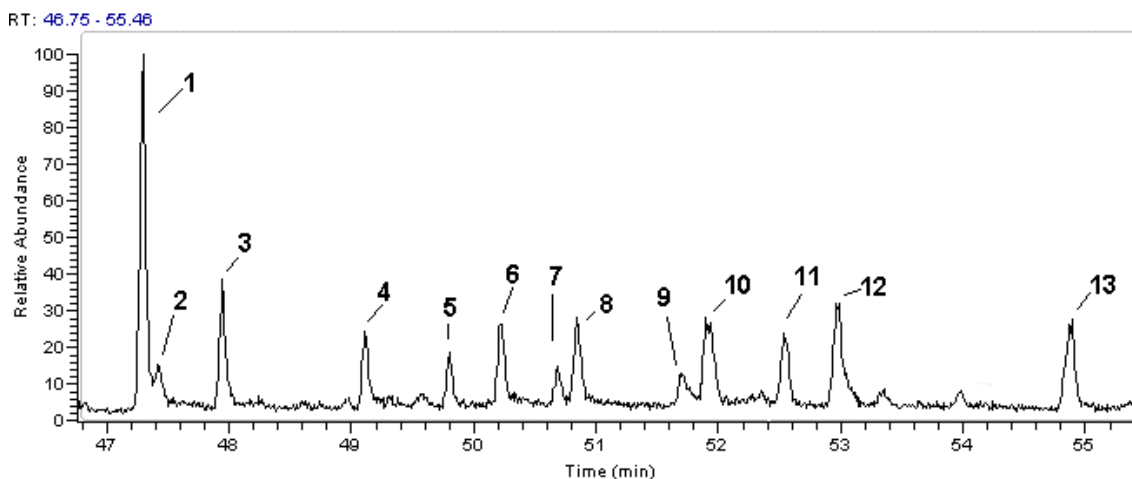


Figura 8. Fragmentograma de massas m/z 191 característico da quebra dos hopanos. Amostra 21 – 24 cm de profundidade (os números dos picos estão identificados na Tabela 8).

Tabela 8. Identificação dos picos de hopanos

Pico	Símbolo	Composto
1	T:1	22, 29, 30 – trisnorhop – 17(21) – eno
2	T:2	22, 29, 30 – trisnorhop – 13(18) – eno
3	Ts	18 α (H) – 22, 29, 30 – trisnorneohopano
4	C ₂₉ $\alpha\beta$	17 α (H), 21 β (H) – 30 norhopano
5	C ₂₉ $\beta\alpha$	17 β (H), 21 α (H) – 29 normoretano
6	C ₃₀ $\alpha\beta$	17 α (H), 21 β (H) – hopano
7	Hop:1	Hopeno
8	C ₂₉ $\beta\beta$	17 β (H), 21 β (H) – 30 norhopano
9	C ₃₁ $\alpha\beta$ – S	17 α (H), 21 β (H) – 31 homohopano – 22S
10	C ₃₁ $\alpha\beta$ – R	17 α (H), 21 β (H) – 30 homohopano – 22R
11	C ₃₀ $\beta\beta$	17 β (H), 21 β (H) – hopano
12	Hopeno	Hop – 22(29) – eno (diplopteno)
13	C ₃₃ - S	17 α (H), 21 β (H) – 30, 31, 32 – trishomohopano – 22S

Um outro fator que é um forte indicativo de contaminação por petróleo é a presença de moléculas com a configuração 17 α (H), 21 β (H) e seus epímeros 22R e 22S nos compostos com 31 ou mais átomos de carbono. Nesse estudo, foi detectado o composto C₃₁ $\alpha\beta$ e seus epímeros R e S (Tabela 8).

Além da identificação da série de hopanos, foi possível calcular um índice que indica o estágio de maturação do óleo no momento de sua formação. O presente trabalho não tem o objetivo de avaliar níveis de maturação de óleo; sendo assim o índice foi calculado apenas com o objetivo de mostrar que existe contaminação. Na Figura 9 pode-se observar que a razão calculada a partir da abundância relativa dos epímeros 22S/(22S + 22R) para o composto C₃₁ $\alpha\beta$ variou entre 0,326 e 0,073 ao longo do perfil. Porém, esse decréscimo não indica que o sedimento esteja mais ou menos maduro, pois o conceito de maturidade somente é aplicado quando se trata da formação do óleo. Possivelmente o decréscimo nos valores da razão seja devido à maior

estabilidade do epímero R em relação ao S. Dessa forma, com o aumento da profundidade provavelmente o epímero S converte-se no epímero R.

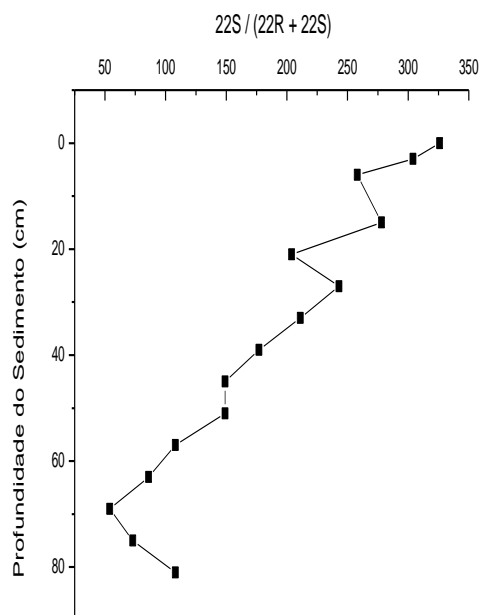


Figura 9. Gráfico que mostra, ao longo do perfil, a variação nos valores da razão $22S/(22R + 22S)$ calculada para os hopanos C_{31} com configurações R e S.

5.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram detectados em todas as amostras do perfil sedimentar. A identificação foi realizada por meio de uma mistura de padrões contendo os 16 HPA listados pela USEPA (Agência Americana de Proteção Ambiental). Os compostos foram monitorados pelos seus fragmentos característicos.

A Tabela 9 apresenta os resultados de algumas razões relativas dos HPA obtidos nas amostras de sedimentos do perfil. Essas foram utilizadas para avaliar as influências antrópicas na composição da matéria orgânica sedimentar. Na diferenciação de fontes pirolíticas e petrogênicas são utilizadas relações entre isômeros que se baseiam na avaliação da estabilidade relativa por meio do calor de formação entre os compostos. Por exemplo, a diferença do calor de formação entre os isômeros fluoranteno e pireno é de

20,58 kcal mol⁻¹, sendo o pireno mais estável. Quanto maior for essa diferença mais fácil será prever a predominância entre os HPA de origem petrogênica ou pirolítica [Fang et.al., 2007].

As razões entre os isômeros fluoranteno/ pireno e benzo(a)antraceno/ criseno indicaram fontes distintas dos HPA presentes na amostra. Os valores ficaram entre 0,004 a 0,720 para FLUO/PIR inferindo contribuição petrogênica, enquanto os valores de BaA/CRI ficaram entre 1,019 a 1,935 indicando um aporte pirolítico. Ambos indicativos mantiveram-se no decorrer do perfil sedimentar.

Outros parâmetros utilizados para avaliar as fontes antrópicas dos HPA foram as razões entre os compostos metilados e seus respectivos parentais. Nesse trabalho, foram aplicados os índices de metil NAF/NAF e metil FEN/FEN. O primeiro índice apresentou um decréscimo com a profundidade devido à degradação dos compostos metilados, que não foram mais detectados abaixo de 57 cm. Os valores maiores do que 1 observados nas amostras mais próximas da superfície sugerem a contaminação por petróleo. Para o metil FEN/FEN os valores mantiveram-se entre 3,975 e 2,138, indicando a presença de contribuição petrogênica em todas as amostras do perfil sedimentar.

Tabela 9. Razões de HPA nas amostras de perfil

Profundidade (cm)	FLUO/PIR	BaA/CRI	Metil NAF/NAF	Metil FEN/FEN
0 – 3	0,323	1,019	12,311	3,571
3 – 6	0,646	1,111	7,336	3,975
6 – 9	0,720	1,363	0,951	3,865
21 – 24	0,044	1,935	0,457	2,138
27 – 30	0,503	1,156	1,009	2,562
33 – 36	0,020	1,313	2,882	3,351
39 – 42	0,443	1,540	1,794	2,305
45 – 48	0,006	1,273	n.d	n.d
51 – 54	0,702	1,326	0,568	3,056
57 – 60	0,004	1,844	n.d	n.d
63 – 66	0,196	1,650	n.d	2,816
69 – 72	n.d	n.d	n.d	n.d
75 – 78	0,181	n.d	n.d	3,137

Legenda. n.d (não detectado), FLUO/PIR (fluoranteno/pireno), BaA/CRI (benzo(a)antraceno/criseno), metil NAF/NAF (metil naftaleno/naftaleno), Metil FEN/FEN (metil fenantreno/ fenantreno).

Além disso, foram calculadas as porcentagens relativas dos HPA com menor massa molar em relação aos HPA de maior massa molar. O gráfico pode ser observado na Figura 10. Os HPA de 2 a 3 anéis aromáticos foram predominantes de 0 a 9 cm. Com o aumento da profundidade observa-se que estes diminuem em relação aos HPA de 4 a 6 anéis aromáticos. Esse fato pode ser explicado considerando a degradação dos compostos de menor massa molar com o aumento da profundidade do sedimento.

Com a análise de todas as razões aplicadas para a determinação de aportes petrogênicos e pirolíticos pode-se afirmar que foi possível identificar a contaminação por petróleo em todas as amostras, e também, a contribuição

pirolítica desses HPA. Portanto, pode-se sugerir o aporte misto (petrogênico e pirolítico) dos HPA.

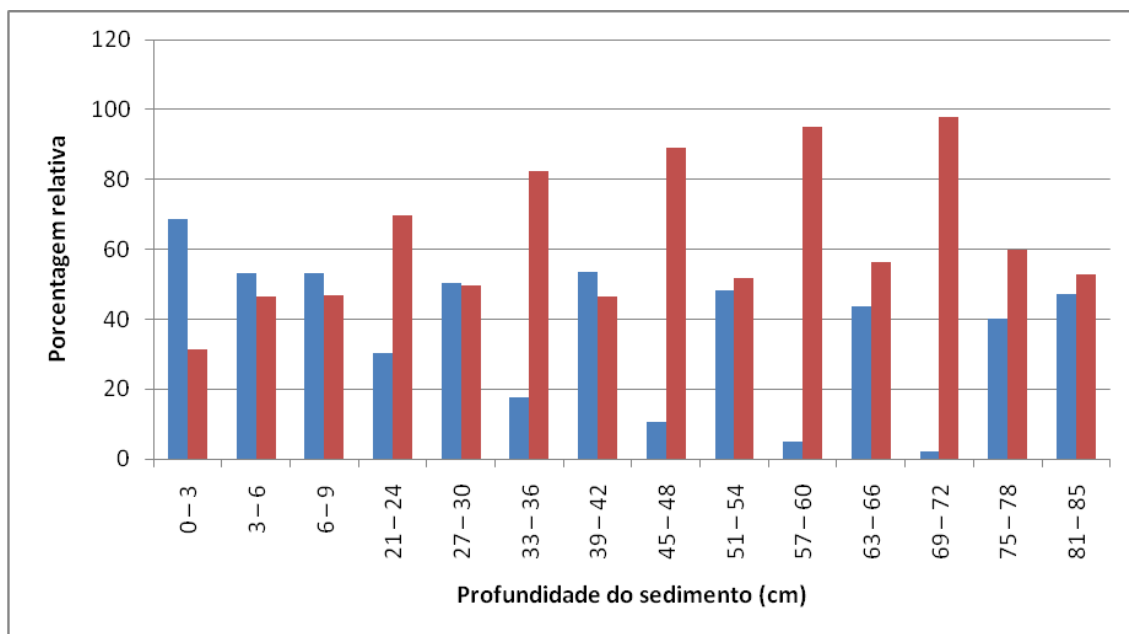


Figura 10. Porcentagem relativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de 2 a 3 anéis (azul) e de 4 a 6 anéis (vermelho) das amostras ao longo do perfil sedimentar.

6. CONCLUSÃO

Pela análise elementar CHNS foram calculados o COT/NT que variou de 4,1 a 7,1 com um decréscimo com o aumento da profundidade caracterizando a matéria orgânica sedimentar como de aporte predominantemente autóctone.

Os n-alcanos de maior predominância nas amostras foram os de cadeia com 27, 29 e 31 átomos de carbonos. Este é um perfil típico de aporte de plantas terrestres. Foram calculados os índices IPC e RTA que confirmaram a origem predominantemente terrestre da matéria orgânica do ambiente em estudo. As concentrações dos n-alcanos variaram de 4.269 a 791 $\mu\text{g g}^{-1}$ em relação ao COT. De acordo com Bouloubassi et.al (1993), esses valores podem indicar poluição por petróleo e seus derivados.

Foi identificada uma série homóloga de hopanos contendo de 27 a 33 átomos de carbono e também alguns hopenos. A presença da estereoquímica $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ e seus epímeros indicam a existência de contaminação por derivados de petróleo a longo prazo.

A presença dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA foi confirmada em todas as amostras do perfil sedimentar. As razões calculadas para os HPA inferiram fontes distintas. O índice FLUO/ PIR variou de 0,004 a 0,720 no perfil sedimentar indicando contribuição petrogênica, enquanto a razão BaA/CRI variou de 1,019 a 1,935 inferindo um aporte pirolítico. Portanto, pode-se sugerir o aporte misto (petrogênico e pirolítico) dos HPA identificados nas amostras.

Os resultados observados nesse estudo estão coerentes com trabalhos prévios na Lagoa do Imaruí em amostras superficiais [Frena, 2008].

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M.R.; HUANG, Y; MADUREIRA, L. A. S. **Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, Santa Catarina - Brasil.** Geochimica Brasiliensis, 2006. 26 v., 1-5 p.

BÍCEGO, M, C.; WEBER, R. R.; ITO, R. G. **Hydrocarbons in surface sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** Antarctic Science, 1996, 3v, 15-21p.

BOULOUBASSI, R. A.; SALIOT, A. **Dissolved particulate and sedimentary naturally-derived polycyclic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance.** Marine Chemistry, 1993. 42 v., 127-143 p.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYER, P. A. **Sediments geolipid records of historical changes in the water sheds and productivities of Lakes Ontario and Erie.** Limnology and Oceanography, 1996. 41 v., 252-359 p.

BRAY, E. E., EVANS, E. D. **Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of sources beds.** Geochimica and Cosmochimica Acta, 1961. 22 v. 2-15 p.

CARDOSO, J. N.; GABARDO, I. T. **Geoquímica orgânica aplicada.** Química Nova, 1981. 72 – 85 p.

CLARK, R. B. **Marine Pollution.** Oxford University Press, Oxford, 2001. 237 p.

COLOMBO, J.C., et al. **Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes.** Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. Environmental Science and Technology, 1989. 23 v., 888-894 p.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R.J. **Leaf epicuticular waxes**. Science, 1967. 156 v.,1322-1334 p.

ENSMINGER, A.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. **Advances in Organic Geochemistry**,1977. 45 p.

FANG, M. D., et.al. **Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan**. Marine Pollution Bulletin, 2007. 54 v., 1179-1189 p.

FRENA, M. **Determinação de hidrocarbonetos de petróleo em amostras de sedimentos do complexo lagunar Sul Santo Antônio-Imaruí-Mirim, SC**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. 70 p.

FRONZA, L. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da lagoa dos patos – RS**. 2006. 126p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2006.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E. G. **Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments**. Marine Chemistry, 2000. 68 v., 265-282 p.

GONZALEZ-VILA, F. J., et.al. **Pyrolytic descriptors responsive to changes in humic acid characteristics alter long-term sustainable management of dryland farming systems in Central Spain**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. 68/69 v., 299-314 p.

HUNT, M. J. **Petroleum Geochemistry and Geology**. 2. ed. New York, W. H. Freedman and Company, 1996. 313-314 p.

IBRAHIM, M. B. M. **Levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Gulf of Suez.** Marine Pollution Bulletin, 2004. 49 v., 356-367 p.

KILLOPS, S. D., KILLOPS, V. J. **An introduction to Organic Geochemistry.** 2.ed. Malasia: Blackwell Publishing, 2005. 393 p.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analyses and interpretation.** Marine Pollution Bulletin, 1994. 29 v., 235-241 p.

LE DRÉAU, Y., et.al. **Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992).** Marine Pollution Bulletin, 1997. 34 v., 456 – 468 p.

MADUREIRA, L. A. S. **Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: Uma viagem ao fundo do oceano Atlântico Norte.** Quimica Nova, 2002. 25 v., 814-824 p.

MACKENZIE, A. S.; PATIENCE, R. L.; MAXWELL, J. R. **Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France – I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes.** Geochimica and Cosmochimica Acta, 1980. 44 v., 1709-1721 p.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. **Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments.** Organic Geochemistry, 2003. 34 v., 261-289 p.

MILLE, G., et.al. **Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France).** Marine Pollution Bulletin, 2007. 54 v., 566 – 575 p.

OLIVEIRA, C. R.; MADUREIRA, L. A. S. **Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Cararina State, Brazil.** Environmental Monitoring and Assessment, 2010.

PETERS, K. E.; MOLDOVAN, J. M. **The Biomarker Guide:** Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New York, Englewood Cliffs e Prentice Hall, 1993.

PHILP, R. P. **Biological Markers in Fossil Fuel Production.** Mass Spectrometry Reviews, 1985. 4 v. 1-54 p.

READMAN, J. W., et.al. **Petroleum and PAH contamination of the Black Sea.** Marine Pollution Bulletin, 2002. 44 v., 48-62 p.

REBOUÇAS, L. M. C., et.al. **Hidrocarbonatos saturados e policíclicos aromáticos em óleos de campo pilar, sub-bacia Alagoas:** Identificação e Concentração. Alagoas, 2008. 22 v., 91-102 p.

RODRIGUES N, R.; MADUREIRA, L. A. S. **Caracterização de biomarcadores nos sedimentos da Lagoa do Peri, Ilha de Santa Catarina, SC.** Acta Limnology Brasiliensis, 2000. 12 v., 113-125 p.

RÖLING, W. F. M.; HEAD, I. M.; LARTER, S. R. **The Microbiology of Hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs:** Perspectives and Prospects. Research in Microbiology, 2003. 154 v., 321-328 p.

SÁ, E. C. **Aplicação de Técnicas Analíticas no Estudo Geoquímico de Misturas de Óleos Biodegradados e não-Biodegradados.** Rio de Janeiro, 2004. 6 p.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. **The effect of thermal stress on source-rock quality as measures by hopane stereochemistry.** Physics and Chemistry of the Earth, 1980. 12 v., 229-237 p.

SILVERSTEIN, Robert Milton; WEBSTER, Francis X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. Cap 2.

SIMONEIT, B. R. T. **Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems**. Organic Geochemistry – Principles and Applications. Plenum Press: New York, 1993. 397 – 418 p.

SKOOG, D. A., et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo (SP): Pioneira, 2006. Cap 31., 899-909 p.

SIQUEIRA, G. W., et.al. **Determinação da matéria orgânica e razões C/N e C/S em sedimentos de fundo do estuário de Santos - SP/Brasil**. Arquivos de Ciência do Mar, Fortaleza, 2006, 39: 18 – 27.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. **The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaska Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbons input**. Marine Environmental Research, 1992. 33 v., 223-253 p.

TOLOSA, I.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. **Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur / oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets**. Environmental Science and Technology, 1996. 30 v., 2495– 2503 p.

VOLKMAN, J.K., et al. **Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments**. The Science of the Total Environment, 1992. 112 v., 203-219 p.

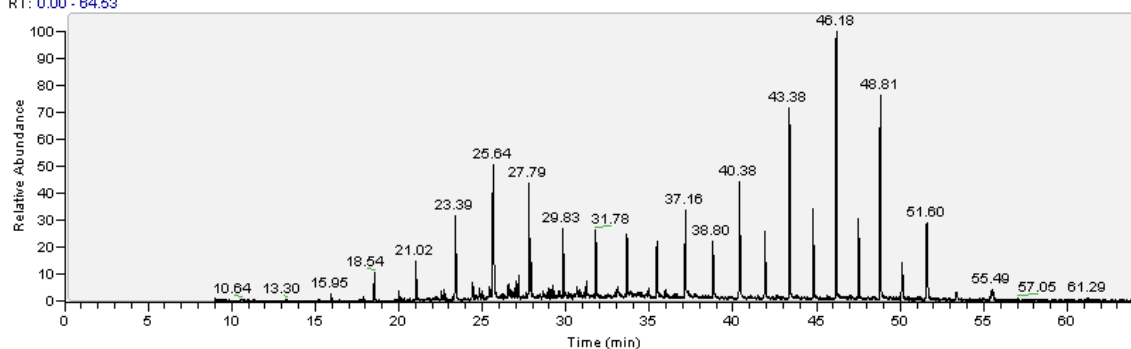
YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. **Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada**. Organic Geochemistry, 2003. 34 v., 1429-1454 p.

APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS

A1 - Fragmentograma m/z 71 dos n-alcanos

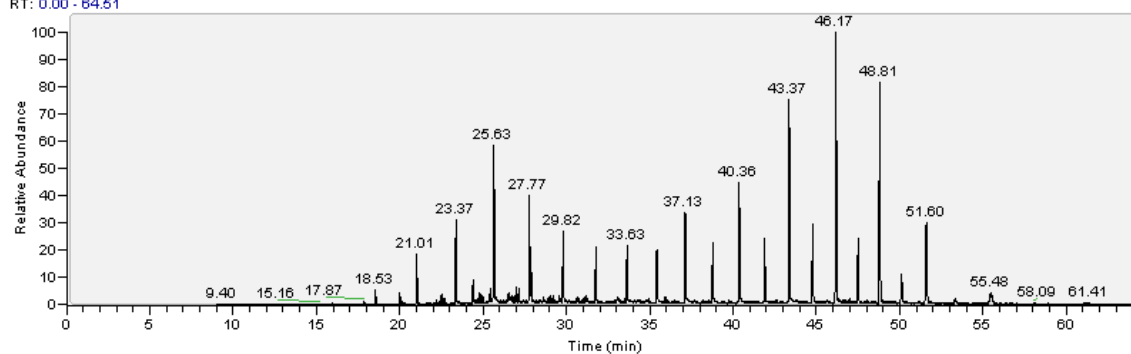
Amostra 0 – 3 cm

RT: 0.00 - 64.53



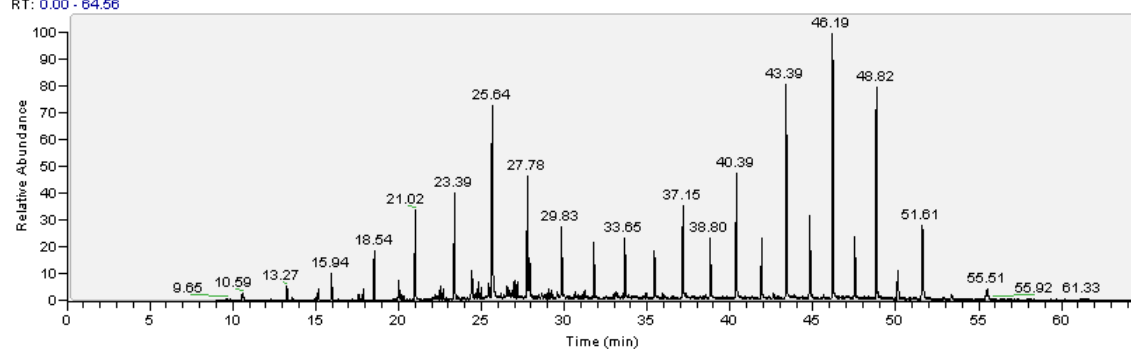
Amostra 3 – 6 cm

RT: 0.00 - 64.51

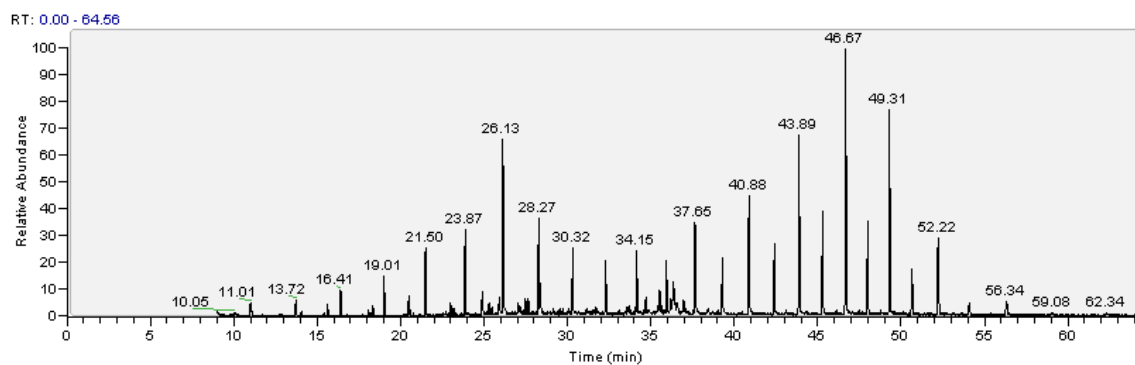


Amostra 6 – 9 cm

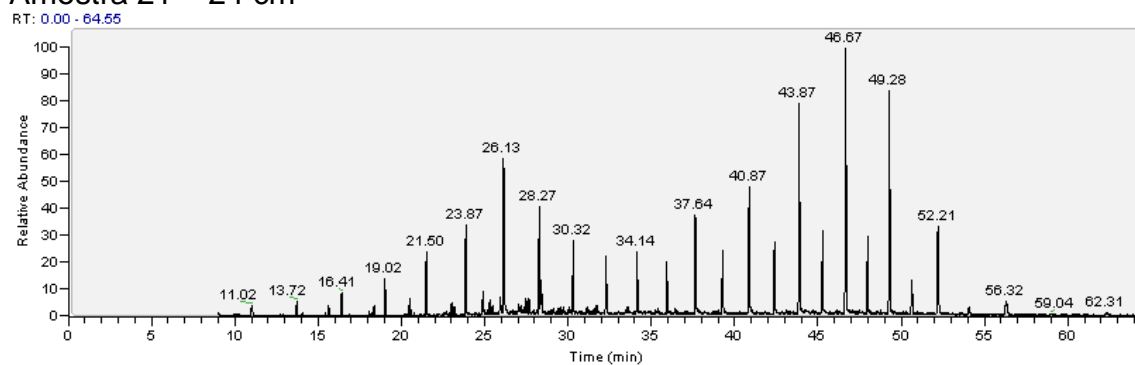
RT: 0.00 - 64.56



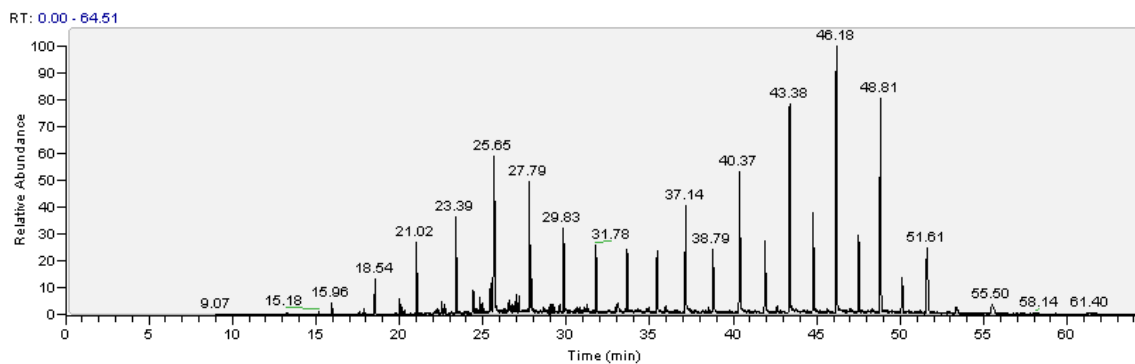
Amostra 15 – 18 cm



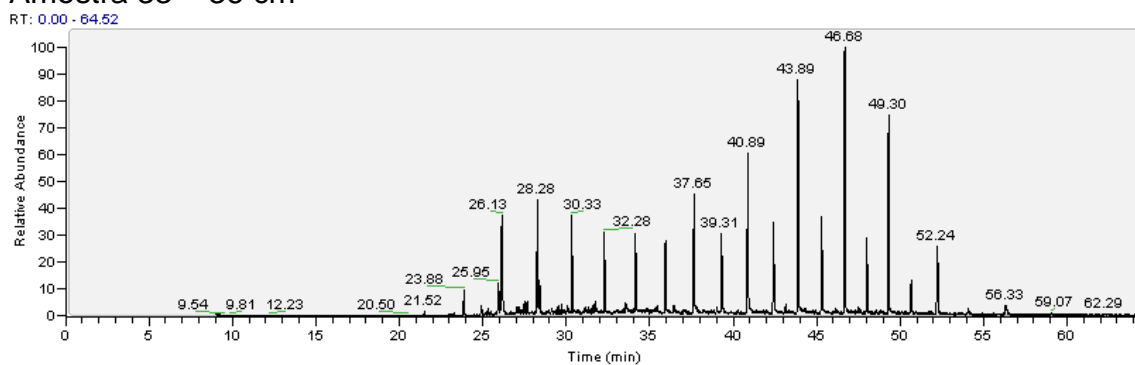
Amostra 21 – 24 cm



Amostra 27 – 30 cm

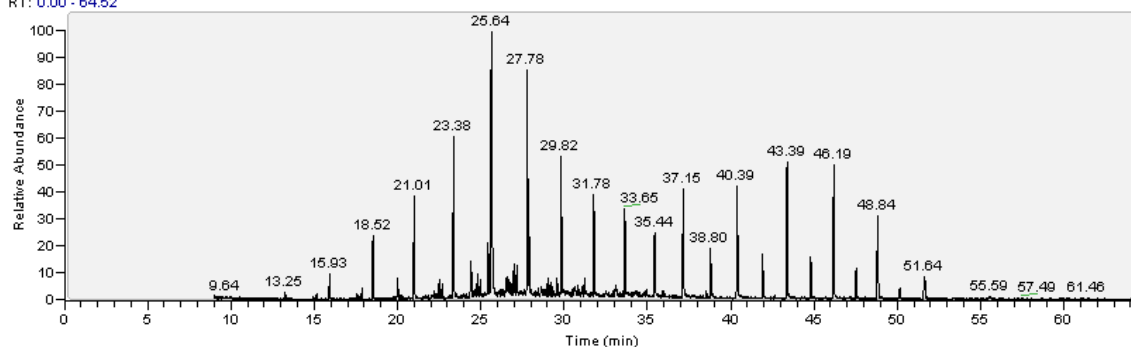


Amostra 33 – 36 cm



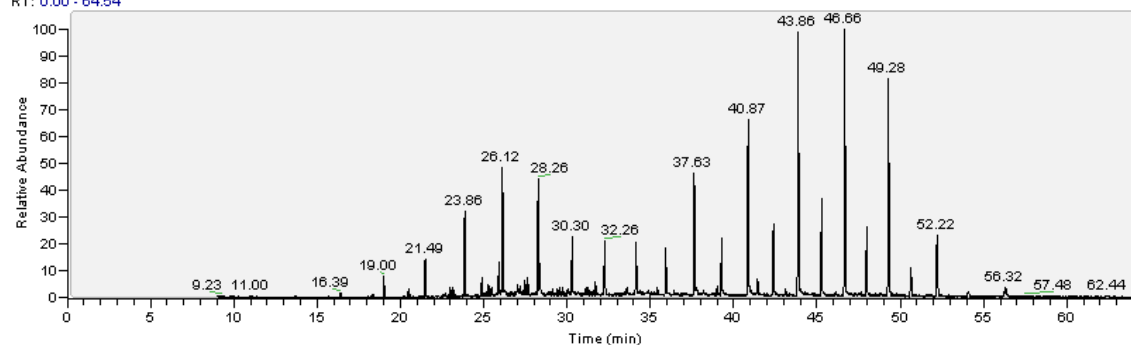
Amostra 39 – 42 cm

RT: 0.00 - 64.52



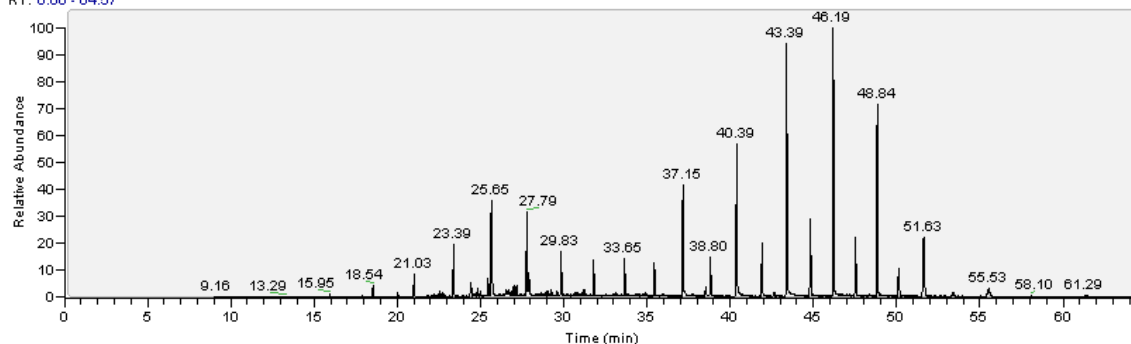
Amostra 45 – 48 cm

RT: 0.00 - 64.54



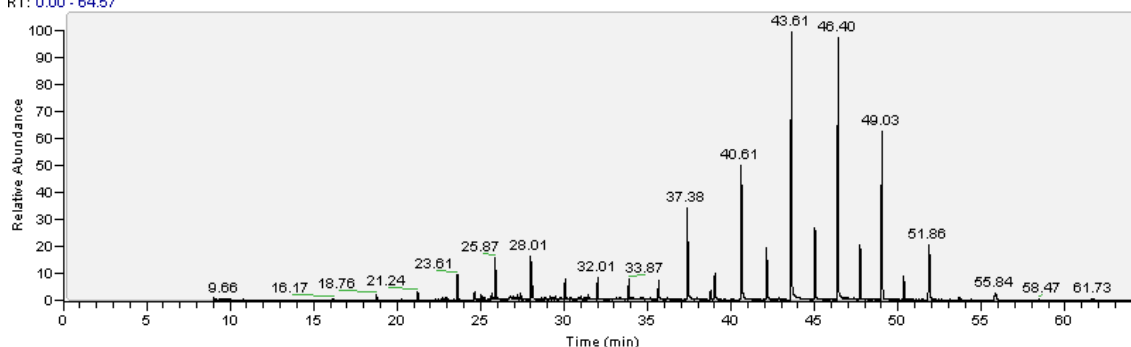
Amostra 51 – 54 cm

RT: 0.00 - 64.57



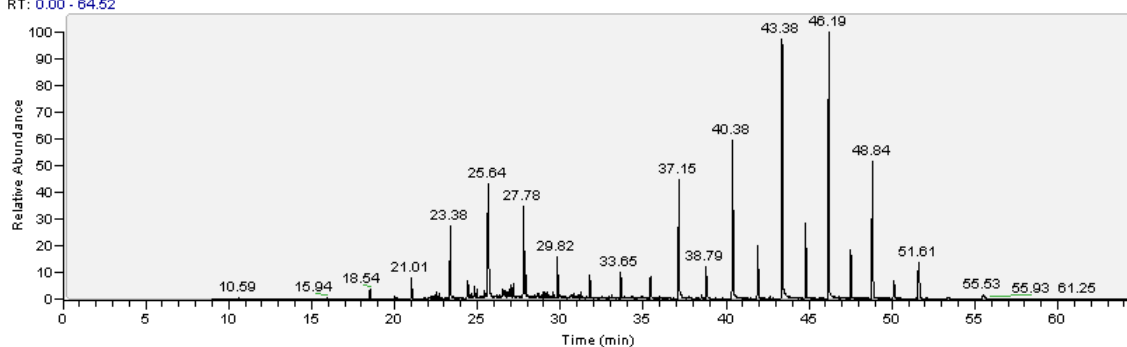
Amostra 57 – 60 cm

RT: 0.00 - 64.57



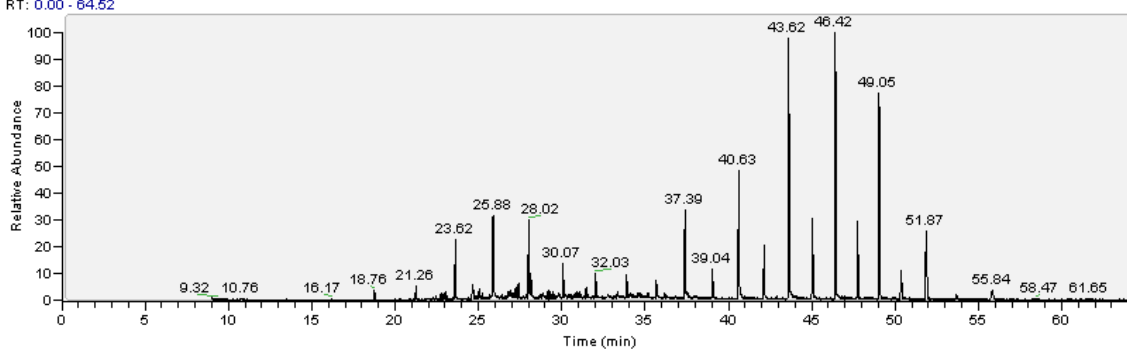
Amostra 63 – 66 cm

RT: 0.00 - 64.52



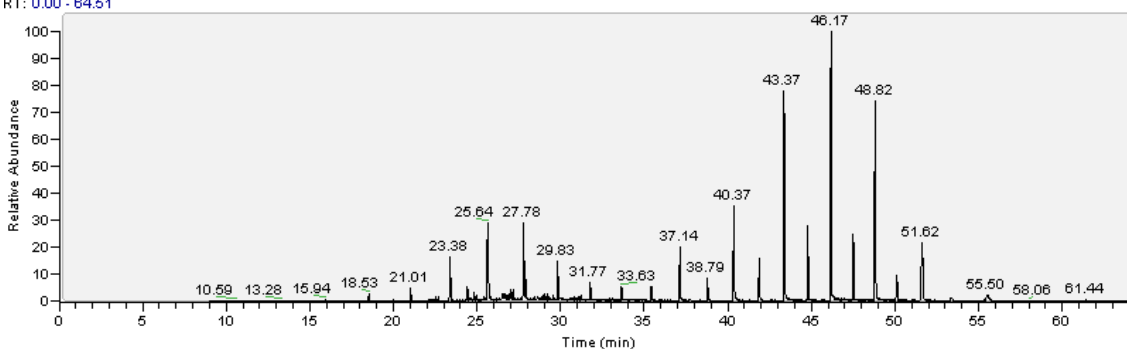
Amostra 69 – 72 cm

RT: 0.00 - 64.52



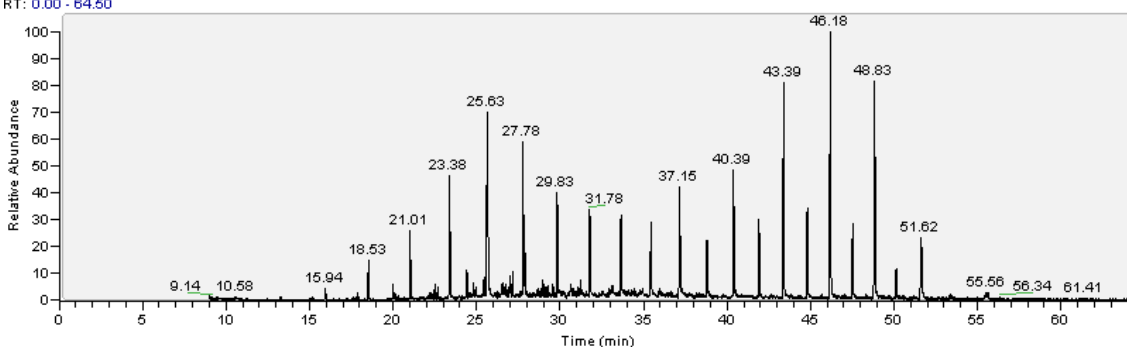
Amostra 75 – 78 cm

RT: 0.00 - 64.51



Amostra 81 – 85 cm

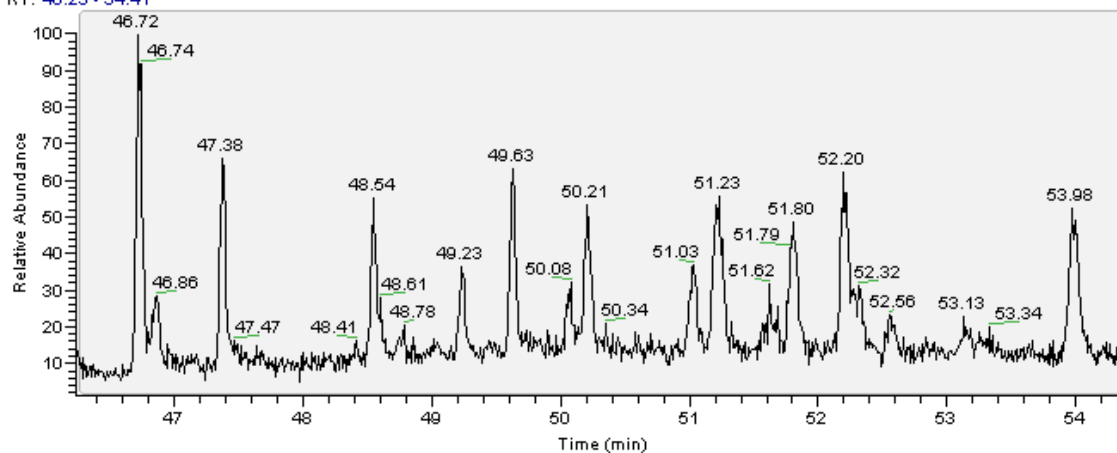
RT: 0.00 - 64.50



A2 - Fragmentograma m/z 191 hopanos

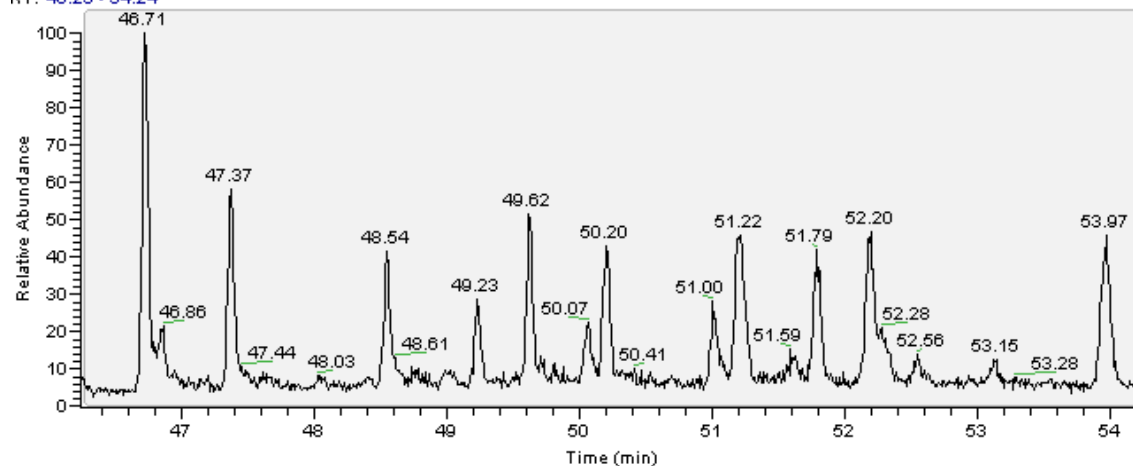
Amostra 0 – 3 cm

RT: 46.23 - 54.41



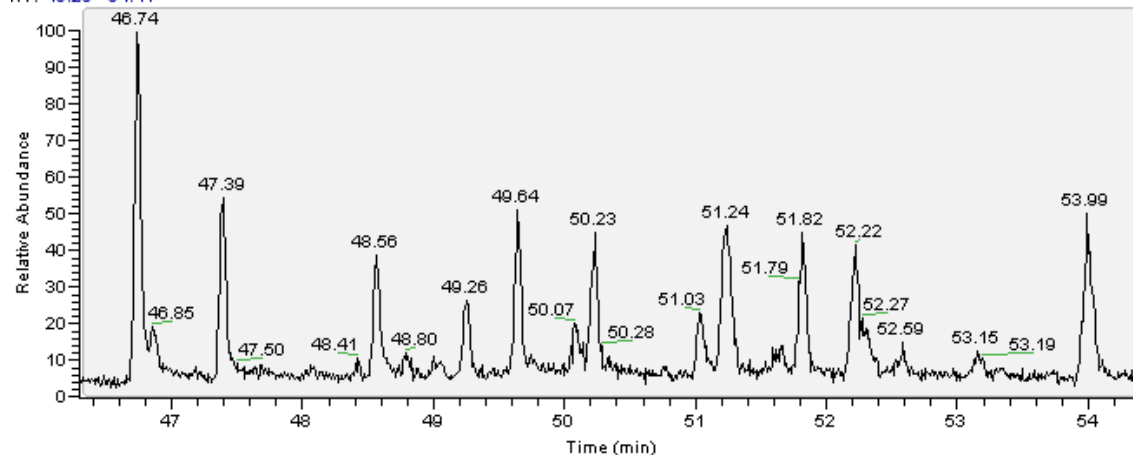
Amostra 3 – 6 cm

RT: 46.23 - 54.24



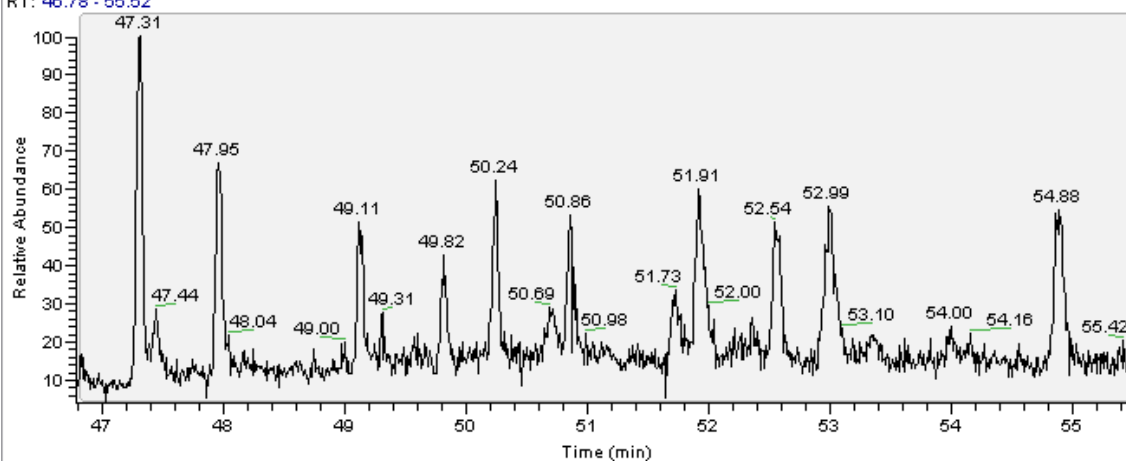
Amostra 6 – 9 cm

RT: 46.29 - 54.41



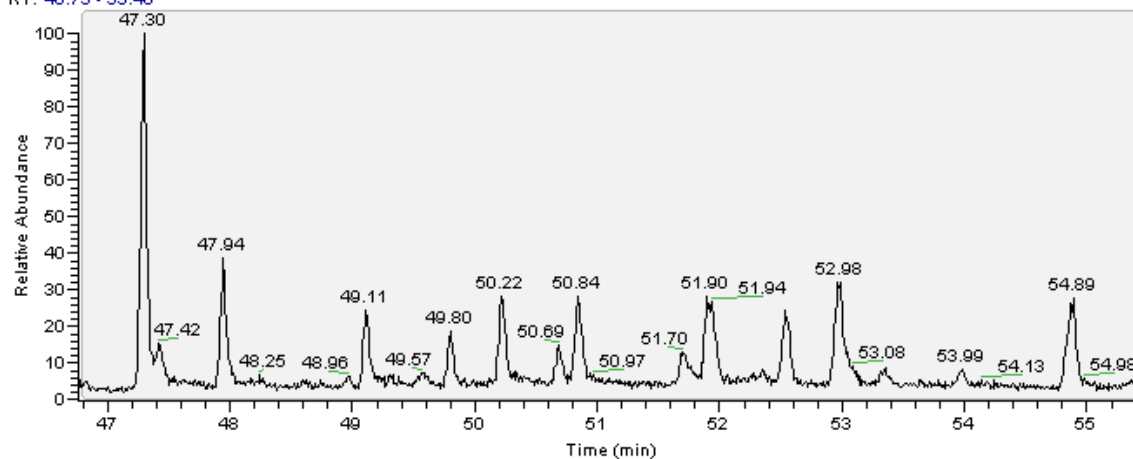
Amostra 15 – 18 cm

RT: 46.78 - 55.52



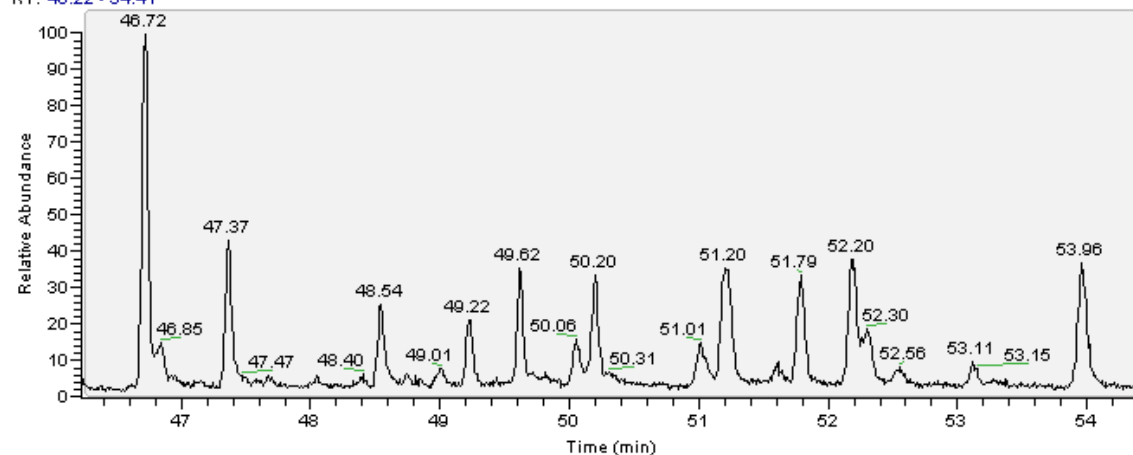
Amostra 21 – 24 cm

RT: 46.75 - 55.46



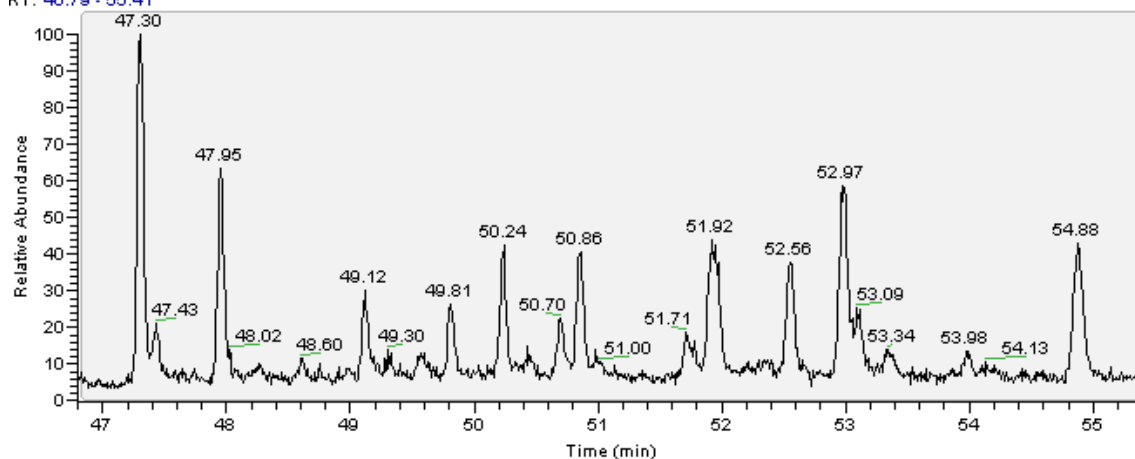
Amostra 27 – 30 cm

RT: 46.22 - 54.41



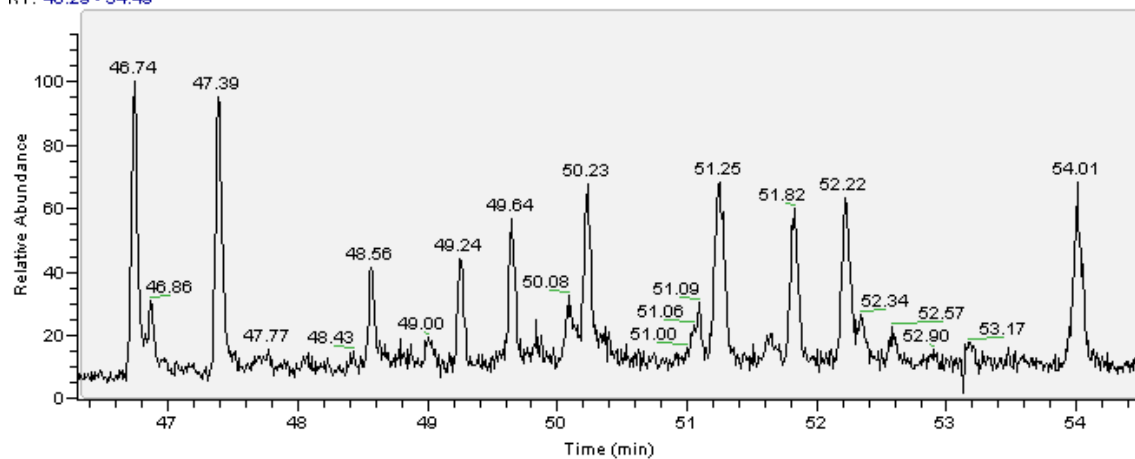
Amostra 33 – 36 cm

RT: 46.79 - 55.41



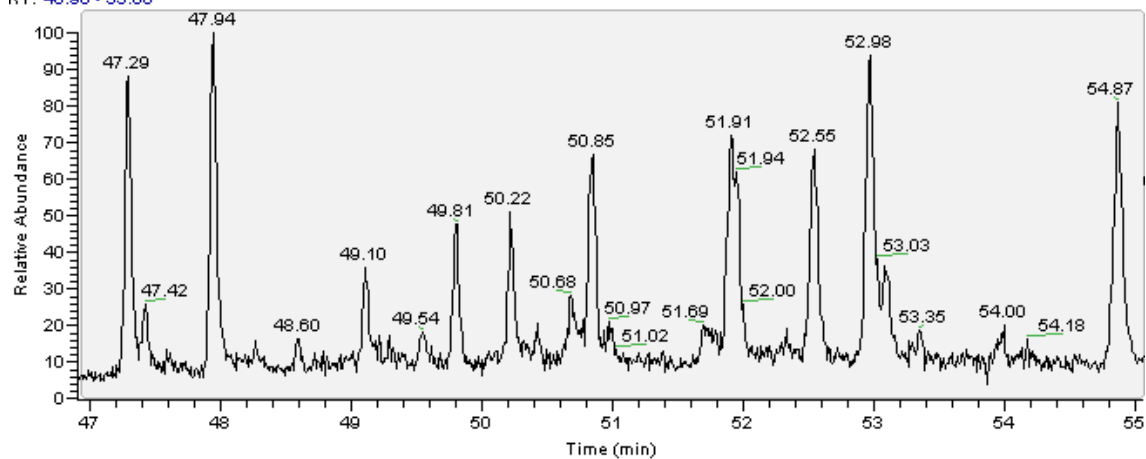
Amostra 39 – 42 cm

RT: 46.29 - 54.49



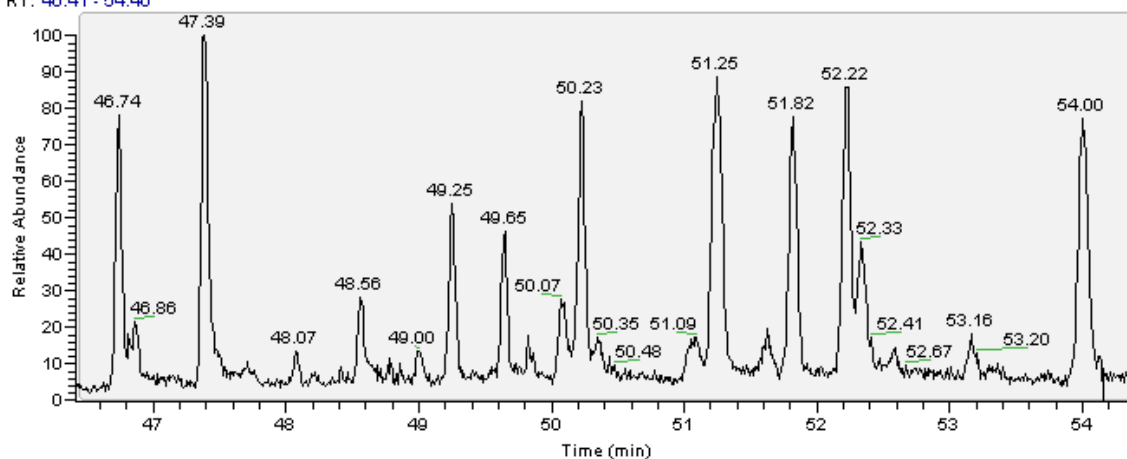
Amostra 45 – 48 cm

RT: 46.90 - 55.06



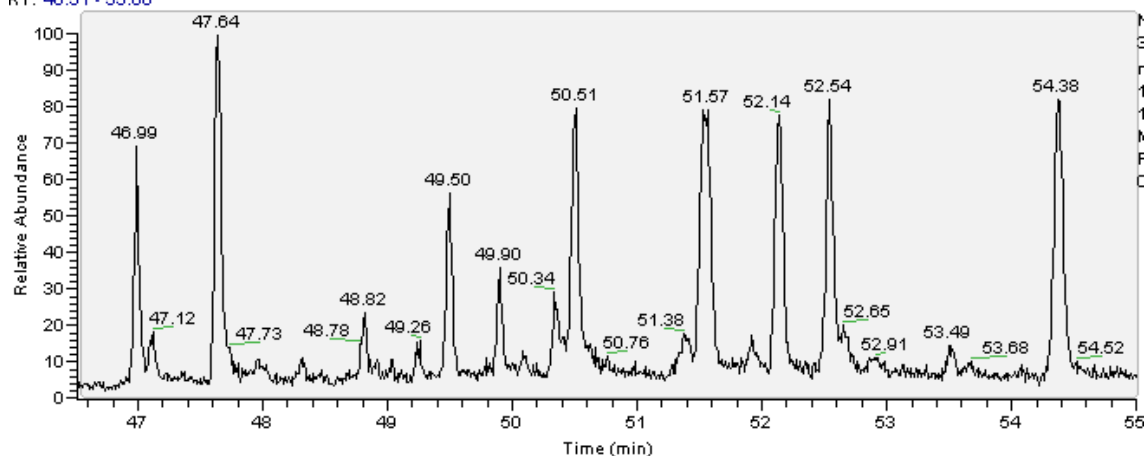
Amostra 51 – 54 cm

RT: 46.41 - 54.40



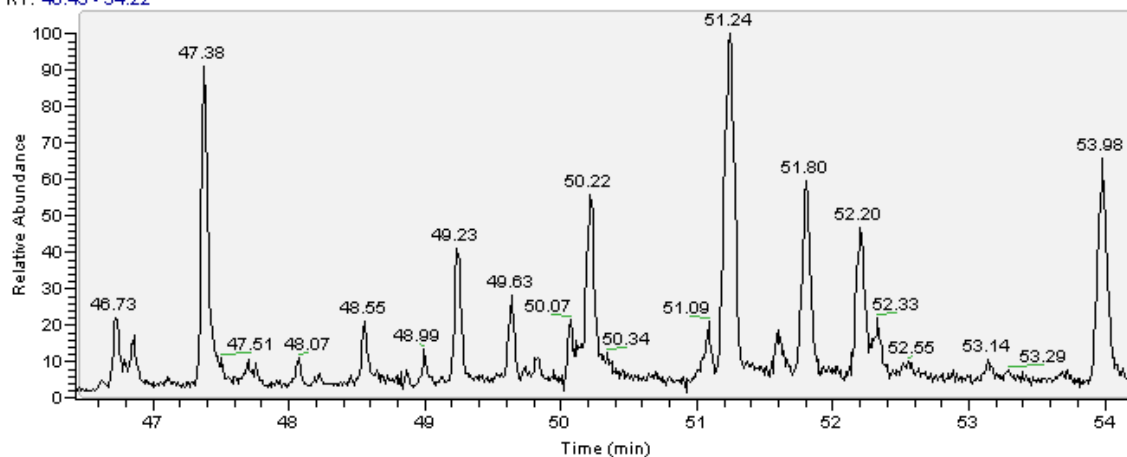
Amostra 57 – 60 cm

RT: 46.51 - 55.00



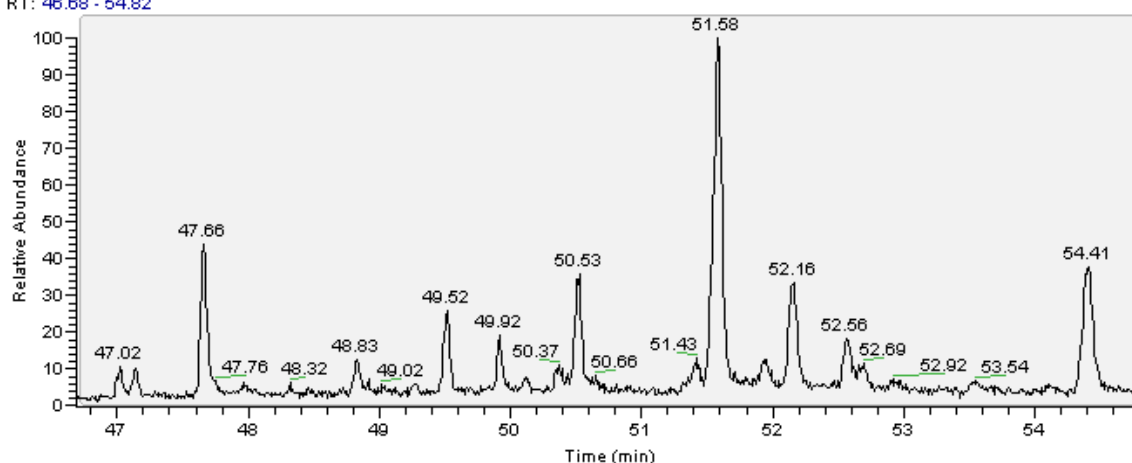
Amostra 63 – 66 cm

RT: 46.43 - 54.22



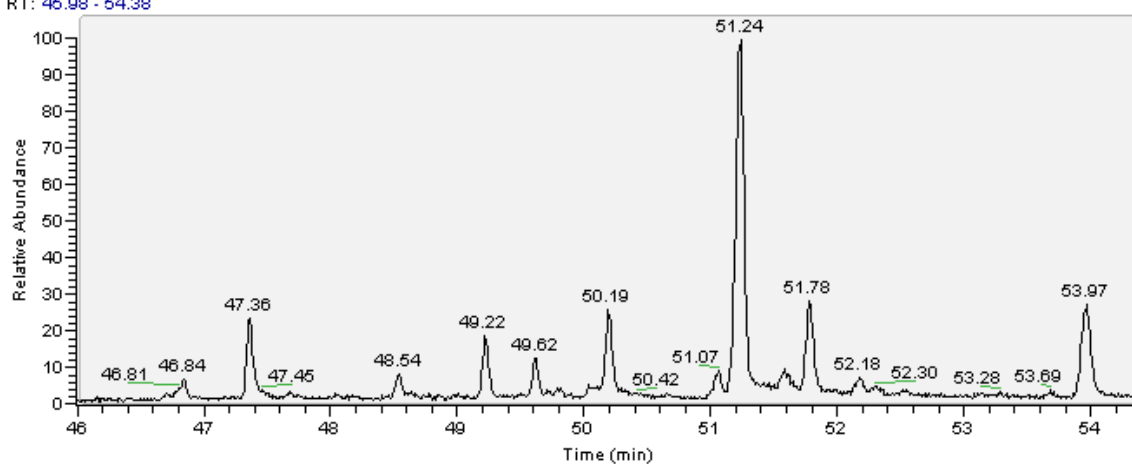
Amostra 69 – 72 cm

RT: 46.68 - 54.82



Amostra 75 – 78

RT: 46.98 - 54.38



Amostra 81 – 85 cm

RT: 46.34 - 54.23

